

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Ст. н. с. Николай Пецев

Ст. н.с. Николай Коцев

Н.Пецев, Н.Коцев

**НАРЪЧНИК
ПО ГАЗОВА
ХРОМАТОГРАФИЯ**

**СПРАВОЧНИК
ПО ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Перевод с болгарского

д-ра хим. наук

В. М. Муллера

под редакцией

д-ра хим. наук, проф. В. Г. Березкина

и д-ра хим. наук, проф. К. И. Сакодынского

НАУКА
И ИЗКУСТВО
СОФИЯ 1984



МОСКВА "МИР" 1987

ББК 24.5
П27
УДК 543.54

П27 Пецев Н., Коцев Н.
Справочник по газовой хроматографии: Пер.
с болг. — М.: Мир, 1987. — 260 с., ил.

Книга болгарских хроматографистов является непосредственным продолжением ранее изданного на русском языке «Справочника по газовой хроматографии», составленного одним из авторов — Н. Коцевым (М. Мир, 1976). Данное издание включает обширную подборку формул, используемых в практике газовой хроматографии, и другой материал, связанный с расчетами условий работы газа-носителя, неподвижной жидкой фазы, твердых носителей и адсорбентов, даны рекомендации по терминологии и хроматографии.

Предназначена для научных работников, занимающихся разработкой хроматографических методик, работников заводских лабораторий, связанных с применением хроматографии в практике лабораторного контроля производственных процессов.

П — 1804000000-196
041(01)-87 — 97-87, ч. 1

ББК 24.5

Редакция литературы по химии

- © Николай Димитров Пецев,
Николай Кузманов Коцев, 1984
с/o Jusautor, Sofia
- © перевод на русский язык,
«Мир», 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

В настоящее время газовая хроматография является одним из наиболее распространенных аналитических методов. Многие тысячи специалистов активно применяют его в своей работе.

Ввиду сложности стоящих перед хроматографистами задач творчески относящийся к своей работе специалист должен владеть широким спектром разнообразных хроматографических методов. Очень широкая область практического приложения газохроматографического метода, применяемого и в исследовательских работах, и как промышленный аналитический метод, и как метод контроля загрязненности окружающей среды, и как метод биохимического анализа, создает определенные трудности для исследователя, работающего в этой области. Одной из таких трудностей является чрезвычайная рассеянность информации.

«Современный человек, — отметил более 40 лет назад академик С. И. Вавилов, — находится перед гималаями библиотек в положении золотоискателя, которому надо отыскать крупинки золота в массе песка». Существенную практическую помощь хроматографисту в преодолении вышеуказанных затруднений может оказать справочник, написанный болгарскими учеными Н. Пецевым и Н. Коцевым. Это издание, в котором отражены важнейшие закономерности, является своеобразным компасом, рациональное использование которого, несомненно, будет полезным для многих исследователей, разрабатывающих новые методы и методики газовой хроматографии и активно использующих этот метод.

Данный справочник характеризуется рядом положительных особенностей. Прежде всего его отличает широта рассматриваемых вопросов. Авторы включили в справочник не только чисто хроматографические закономерности, но и очень важные для хроматографистов уравнения из смежных областей, например движение газа в колонках с насадкой, получение чистых соединений, модифицирование адсорбентов и т. д. Н. Пецев и Н. Коцев рассматривают основные соотношения и уравнения газовой хроматогра-

фии, характеристики газа-носителя, твердых носителей и неподвижных жидких фаз, характеристики детекторов, методики количественного и качественного анализа, препаративной газовой хроматографии, приводят характеристики удержания и разделения и т. д.

Справочник Н. Пецева и Н. Коцева существенно отличается от изданного ранее издательством «Мир» перевода книги с аналогичным названием (Справочник по газовой хроматографии. — М.: Мир, 1976), содержание которой ограничивалось рассмотрением в основном неподвижных жидких фаз, используемых в газовой хроматографии.

В данном справочнике авторы, рассматривая определенные закономерности, приводят ссылки не только на оригинальные работы, но и указывают монографии, которые могут служить источниками дополнительной информации. Такая организация материала, несомненно, полезна для всех, кто будет использовать этот справочник в своей работе.

Мы надеемся, что труд Н. Пецева и Н. Коцева окажет существенную помощь многим хроматографистам в их практической работе.

*В. Березкин
К. Сакодынский*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение газовой хроматографии — этого современного мощного метода анализа в химии, медицине, сельском хозяйстве и с целью контроля за загрязнением окружающей среды приводит к быстрому росту числа специалистов, непосредственно использующих данный метод или занимающихся его теоретической разработкой.

Обширный поток разнообразной информации по газовой хроматографии — ежегодно в свет выходит около 2000 публикаций — рассеян по многочисленным периодическим изданиям, что затрудняет работу хроматографистов. Именно по этой причине мы попытались собрать воедино основные соотношения и уравнения, применяемые в газовой хроматографии, численные значения ряда характеристик, номограммы и описания некоторых операций, которые могут быть полезны в повседневной практике. Мы надеемся, что предлагаемый вниманию читателей «Справочник по газовой хроматографии» послужит таким источником информации, из которого можно будет почерпнуть сведения об оптимизации условий работы или интерпретации полученных результатов.

Естественно, что изложенный в справочнике материал никак нельзя считать исчерпывающим, хотя бы по причине весьма небольшого его объема. Цель данного издания — направить читателя к одному из возможных подходов к решению какого-то конкретного вопроса. В связи с этим авторы чаще всего предлагают такую информацию, которая, по их мнению, является наилучшей, наиболее современной и самой необходимой, и сознательно отказались включать в книгу сведения, имеющие лишь историческое значение.

Однако иногда, например при оценке разделения двух пиков, предлагается более чем один метод. Это вызвано тем обстоятельством, что в современной литературе все еще используются в равной мере различные критерии и отдать предпочтение какому-то одному из них достаточно сложно. В таких случаях специалисту предоставляется возможность выбрать наилучшее решение конкретной проблемы.

При написании этой книги перед авторами встал сложный вопрос: необходимо ли унифицировать обозначение хроматографических величин, приведенных в различных литературных источниках. Полное унифицирование обозначений затруднило бы использование оригинальных материалов, поэтому мы унифицировали только наиболее важные и наиболее часто употребляемые величины. В этом отношении допущены известные отклонения от предложенного проекта номенклатуры, так как он официально пока не утвержден и на этом этапе целесообразно сохранить некоторые обозначения, дать им право гражданства.

Включение в «Справочник» методик проведения операций и измерений не следует рассматривать как попытку предложить некие стандарты. Это сделано только для того, чтобы подсказать исполнителю один из возможных путей решения задачи, как правило, наиболее быстрый и простой.

Подбор включенной в книгу информации неминуемо несет на себе признаки субъективности авторской оценки того или иного материала, но мы надеемся все-таки, что субъективизм сведен к минимуму.

Указанная в каждом пункте литература ставит своей целью направить читателя к источнику, который сможет дать более исчерпывающую и более критическую информацию по данному вопросу. Поэтому в большинстве случаев цитируются не первоисточники, а более доступная литература, которая удовлетворяет этому требованию и которую легко найти в библиотеке.

Хотя «Справочник» и является самостоятельным изданием, он естественным образом связан с уже известным специалистам «Справочником по газовой хроматографии» Н. Коцева, поэтому при подготовке настоящей книги авторы постарались не допускать повторения сведений.

Все критические замечания и предложения, направленные авторам, будут приняты с благодарностью.

София

Н. Пецев
Н. Коцев

1. ГАЗ-НОСИТЕЛЬ

1. Объемная скорость газа-носителя при температуре пенного расходомера — объем газа-носителя, протекающего за единицу времени через пенный расходомер, т. е. на выходе из колонки. Рассчитывается по уравнению

$$F = V/t$$

где F — объемная скорость, см³/мин; V — объем протекшего газа-носителя, см³, измеренный на выходе из колонки за интервал времени t , мин.

Примечание. При проведении расчетов принимается, что температура пенного расходомера остается постоянной.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газова хроматография. — София: Наука и изкуство, 1974, с. 119.

2. Исправленная объемная скорость — объемная скорость, измеренная на выходе из прибора, после приведения ее к температуре колонки с учетом давления водяного пара в пенном расходомере. Рассчитывается по уравнению

$$F_c = F \frac{T}{T_a} (1 - P_{H_2O}/P_0)$$

где F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; F — объемная скорость, измеренная в пенном расходомере; T — температура хроматографической колонки; T_a — температура пенного расходомера; P_0 — атмосферное давление; P_{H_2O} — давление водяного пара при температуре расходомера.

Примечание. Обычно предполагается, что температура пенного расходомера равна комнатной, но при точных измерениях ее необходимо контролировать.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 66.

3. *Средняя объемная скорость* — средняя скорость газа-носителя при температуре колонки. Рассчитывается по уравнению

$$\bar{F} = F_c j$$

где j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления по Джеймсу и Мартину; $\bar{F}$ — средняя объемная скорость данной колонки; F_c — исправленная объемная скорость.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 96.

4. *Приведенная линейная скорость газа-носителя* — скорость, с которой единичный объем газа-носителя проходит через незаполненную колонку. Рассчитывается по уравнению

$$u' = F/60 S$$

где u' — приведенная линейная скорость, см/с; F — объемная скорость на выходе из колонки, см³/мин; S — площадь поперечного сечения колонки, см².

Примечания. 1. Для капиллярных колонок приведенная линейная скорость практически совпадает с истинной.

2. Если температура колонки выше температуры пенного расходомера, необходимо пользоваться исправленной объемной скоростью.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 54.

5. *Истинная линейная скорость газа-носителя.* В заполненной колонке газ-носитель протекает через не занятую насадкой часть объема колонки, в результате чего действительная линейная скорость выше рассчитанной согласно п. 4. Определяют истинную линейную скорость газа-носителя двумя способами:

а)
$$u = L/t_0$$

где u — истинная линейная скорость, см/с; L — длина колонки, см; t_0 — время удерживания несорбируемого газа, с.

Примечание. В этом случае вкладом мертвого объема газовой линии прибора до и после колонки в общее время удерживания несорбируемого газа пренебрегают.

б)
$$u = u'/\kappa = F_c/60 S \kappa$$

где u — истинная линейная скорость, см/с; u' — приведенная линейная скорость, см/с; F_c — исправленная объемная скорость, см³/мин; S — площадь поперечного сечения колонки, см²; κ — безразмерный коэффициент, показывающий, какая часть поперечного сечения колонки, принятого за единицу, не занята твердым носителем.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 54, 60.

6. *Средняя линейная скорость при температуре колонки.* Рассчитывается по уравнению

$$\bar{u} = u j = F_c j / S \kappa$$

где $\bar{u}$ — средняя линейная скорость; u — истинная линейная скорость; j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления; F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; S — площадь поперечного сечения колонки (геометрического); κ — коэффициент, показывающий, какая часть поперечного сечения колонки, принятого за единицу, не занята носителем.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 157.

7. *Скорость газа-носителя в произвольной точке колонки.* Рассчитывается по уравнению

$$F_z = \frac{F}{\sqrt{1 + [(P_i/P_0)^2 - 1](1 - z/L)}}$$

где F_z — объемная скорость газа-носителя в точке z ; F — объемная скорость газа-носителя, измеренная на выходе из колонки при температуре пенного расходомера; P_i — давление на входе в колонку; P_0 — давление на выходе из ко-

лонки; z — расстояние от выхода из колонки до точки с искомой скоростью; L — общая длина колонки.

Литература. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. — М.: Мир, 1968, с. 42.

8. Давление газа-носителя на входе в колонку. Рассчитывается по уравнению

$$P_1 = P' + P_0$$

где P_1 — давление на входе в колонку; P_0 — давление на выходе из колонки, обычно атмосферное; P' — перепад давления в колонке (разность давлений на входе в колонку и на выходе из нее).

Приведение к одинаковым единицам проводится по формуле

$$P' = 735,559 P''$$

где P'' — избыточное давление на входе в колонку, кг/см²; P' — избыточное давление на входе в колонку, мм рт. ст.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 121.

9. Давление газа-носителя в произвольной точке по длине колонки. Рассчитывается по уравнению

$$P_z = \sqrt{\frac{z}{L} (P_1^2 - P_0^2) + P_0^2}$$

где P_z — давление в точке z колонки; P_1 — давление на входе в колонку; P_0 — давление на выходе из колонки; L — длина колонки; z — расстояние от выхода из колонки до точки с искомым давлением.

Литература. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. — М.: Мир, 1968, с. 42

10. Давление газа-носителя, усредненное по длине колонки. Рассчитывается по уравнению

$$\bar{P} = P_0 / j$$

12. Значения поправочного коэффициента j при различных отношениях давлений на входе в колонку и на выходе из нее.

P/P_0	0,0000	0,0100	0,0200	0,0300	0,0400	0,0500	0,0600	0,0700	0,0800	0,0900
1,00	1,0000	0,9950	0,9900	0,9851	0,9803	0,9754	0,9706	0,9658	0,9611	0,9563
1,10	0,9517	0,9470	0,9424	0,9378	0,9333	0,9287	0,9242	0,9198	0,9154	0,9110
1,20	0,9066	0,9023	0,8980	0,8937	0,8895	0,8853	0,8811	0,8769	0,8728	0,8687
1,30	0,8646	0,8606	0,8566	0,8527	0,8487	0,8447	0,8408	0,8371	0,8333	0,8295
1,40	0,8257	0,8219	0,8182	0,8145	0,8109	0,8073	0,8037	0,8001	0,7965	0,7930
1,50	0,7895	0,7860	0,7825	0,7791	0,7757	0,7723	0,7690	0,7657	0,7624	0,7591
1,60	0,7558	0,7526	0,7494	0,7462	0,7430	0,7399	0,7368	0,7337	0,7306	0,7275
1,70	0,7245	0,7215	0,7185	0,7155	0,7126	0,7097	0,7068	0,7039	0,7010	0,6982
1,80	0,6954	0,6926	0,6898	0,6870	0,6843	0,6815	0,6788	0,6762	0,6735	0,6708
1,90	0,6682	0,6656	0,6630	0,6604	0,6579	0,6553	0,6528	0,6503	0,6478	0,6453
2,00	0,6429	0,6404	0,6380	0,6356	0,6332	0,6308	0,6285	0,6261	0,6238	0,6215
2,10	0,6192	0,6169	0,6146	0,6124	0,6101	0,6079	0,6057	0,6035	0,6013	0,5992
2,20	0,5970	0,5949	0,5928	0,5906	0,5885	0,5864	0,5844	0,5823	0,5803	0,5783
2,30	0,5763	0,5742	0,5723	0,5703	0,5683	0,5664	0,5644	0,5625	0,5606	0,5587
2,40	0,5568	0,5549	0,5530	0,5512	0,5493	0,5475	0,5456	0,5438	0,5420	0,5402
2,50	0,5385	0,5367	0,5349	0,5332	0,5314	0,5297	0,5280	0,5263	0,5246	0,5229

где $\bar{P}$ — давление, усредненное по длине колонки; P_0 — давление на выходе из колонки; j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 96.

11. *Поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления*, — числовой коэффициент для приведения различных характеристик колонки к безградиентному режиму (т. е. такому режиму, когда $P_i \rightarrow P_0$). Рассчитывается по уравнению

$$j = 3/2[(P_i/P_0)^2 - 1]/[(P_i/P_0)^3 - 1]$$

где j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления; P_i — давление на входе в колонку; P_0 — давление на выходе из колонки.

Литература. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977, с. 40.

13. *Зависимость между линейной скоростью газа-носителя и эффективностью колонки (уравнение Ван-Деемтера)*. График этой зависимости представляет собой положительную ветвь гиперболы (рис. 1.1):

$$\bar{H} = A + B/u + C_L \bar{u}$$

где $\bar{H}$ — высота, эквивалентная теоретической тарелке; $\bar{u}$ — средняя линейная скорость; A — коэффициент, отражающий вклад вихревой диффузии и определяемый из соотношения $A = 2\lambda d_p$ (λ — безразмерная константа, зависящая от равномерности заполнения колонки, d_p — средний диаметр частиц насадки); B — коэффициент, отражающий вклад молекулярной диффузии в общий диффузионный процесс в том случае, когда он протекает в среде, заполненной зернистым материалом: $B = 2\gamma D_g$, где D_g — коэффициент молекулярной диффузии в газовой фазе, γ — так называемый лабиринтный коэффициент, учитывающий различие между реальной средней длиной пробега молекул в заполненной и в пустой колонке (безразмерная величина, изменяющаяся в пределах от 0,5 до 1 в зависимости от размера

зерен); C_L — коэффициент, характеризующий сопротивление массообмену в жидкой фазе: $C_L = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_f^2}{D_L}$, где k' — коэффициент емкости (коэффициент извлечения), d_f — толщина пленки неподвижной жидкой фазы, D_L — коэффициент диффузии в жидкой фазе.

Оптимальная средняя линейная скорость газа-носителя и минимальная высота, эквивалентная теоретической тарелке, определяются согласно уравнениям

$$\bar{u}_{opt} = \sqrt{B/C_L} \quad \text{и} \quad \bar{H}_{min} = A + 2\sqrt{BC_L}$$

где $\bar{u}_{opt}$ — оптимальная средняя линейная скорость, при которой колонка имеет наивысшую эффективность; $\bar{H}_{min}$ — минимальная высота, эквивалентная теоретической тарелке, т. е. наивысшая эффективность колонки.

Примечание. Это уравнение относится к насадочным колонкам; в нем учтены важнейшие факторы, определяющие эффективность колонки.

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 31.

14. *Уравнение Жуховицкого*. Учитывает влияние на хроматографический процесс внешней диффузии.

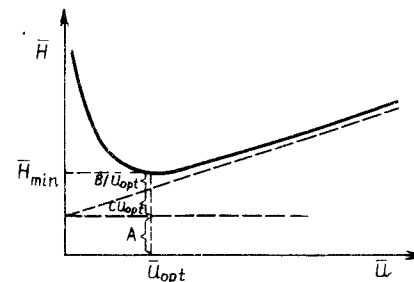


Рис. 1.1. Графическое представление уравнения Ван-Деемтера.

$$\bar{H} = A + B/\bar{u} + C_1 \bar{u}^{1/2} + C_L \bar{u}$$

где C_1 — коэффициент, отражающий вклад внешней диффузии:

$$C_1 = k'^2 d_p^{3/2} / (1 + k')^2 D_g^{1/2}$$

где k' — коэффициент емкости; d_p — диаметр зерен насадки; D_g — коэффициент диффузии в газовой фазе; остальные коэффициенты указаны в п. 12.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 50.

15. Уравнение Джонса.

$$\bar{H} = A + B/\bar{u} + C_L \bar{u} + C_1 \bar{u} + C_2 \bar{u} + C_3 \bar{u}$$

где A и B — коэффициенты, входящие в уравнение Ван-Деемтера (см. разд. 13);

C_L — коэффициент сопротивления массообмену в жидкой фазе: $C_L = \frac{2}{3} \frac{k'}{(1 + k')^2} \frac{d_f^2}{D_L}$;

C_1 — коэффициент, учитывающий сопротивление массообмену в газовой фазе: $C_1 = c_1 \frac{k'^2}{(1 + k')^2} \frac{d_g^2}{D_g}$, где c_1 — константа, зависящая от геометрических факторов, k' — коэффициент емкости, d_g — средняя длина пробега молекул до эффективного столкновения с жидкой неподвижной фазой, D_g — коэффициент молекулярной диффузии в газовой фазе;

C_2 — коэффициент, учитывающий градиент скорости по поперечному сечению потока газа-носителя: $C_2 = c_2 (d_p^2 / D_g)$, где c_2 — константа, зависящая от геометрических факторов, d_p — средний диаметр зерен насадки, D_g — коэффициент молекулярной диффузии;

C_3 — поправочный коэффициент, учитывающий различия в скорости потока вблизи стенок колонки и влияние этого эффекта на массообмен: $C_3 = 2\rho \sqrt{C_1 C_2} \frac{k'}{1 + k'} \frac{d_p d_g}{D_g}$ (ρ — корреляционный коэффициент, а остальные обозначения те же, что и в приведенном выше уравнении).

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 118.

16. Уравнение Гиддингса. Объясняет экспериментально установленный факт, заключающийся в том, что первый член уравнения Ван-Деемтера в некоторых случаях зависит от скорости газа-носителя.

$$\bar{H} = \frac{1}{1/A + 1/C_m \bar{u}} + B/\bar{u} + C_L \bar{u}$$

При $\bar{u} \rightarrow \infty$ первый член стремится к A , а при $\bar{u} \rightarrow 0$ он стремится к C_m .

Значения A , B и C_L указаны в разд. 12;

C_m — коэффициент, зависящий от массообмена в газовой фазе: $C_m = 2D_g / \beta^2 d_p^2$, где β — коэффициент, характеризующий многоканальность насадки, а остальные символы имеют значения, указанные в предыдущих пунктах.

Литература. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977, с. 28.

17. Пересчет различных единиц давления

Атм	Мм рт. ст.	Па	Млбар	Дюйм H ₂ O	Фунт/дюйм ²	Дюйм Hg
1 атмосфера (физ.)	760	$1,013 \cdot 10^5$	1013,25	406,8	14,7	29,92
1 мм. рт. ст. (0 °C)	1	133	1,333	0,5353	0,0193	0,0394
1 паскаль (Н/м ²)	$7,50 \cdot 10^{-3}$	1	10^{-2}	$4,015 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$
1 миллибар	0,750	100	1	0,405	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$
1 кгс/м ²	$7,356 \cdot 10^{-2}$	9,806	$9,81 \cdot 10^{-2}$	$3,937 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-3}$
1 дин/см ²	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$4,015 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$
1 дюйм H ₂ O (4 °C)*	1,868	249,1	2,491	1	$3,613 \cdot 10^{-2}$	$7,36 \cdot 10^{-2}$
1 фунт/дюйм ² (psi)	51,715	6895	68,948	27,68	1	2,037
1 дюйм Hg (0 °C)	25,4	3386	33,864	13,596	0,491	1

* Ускорение силы тяжести равно 9,80665 м/с².

17а. Единицы давления и перевод их в СИ

1 ат (техническая атмосфера)	98 066,5 Н/м ² ≈ ≈ 98,0665 кН/м ² ≈ 0,1 МН/м ²
1 кгс/см ²	98 066,5 Н/м ² = = 98,0665 кН/м ² ≈ 0,1 МН/м ²
1 кгс/м ²	9,80665 Н/м ²
1 мм водяного столба (мм H ₂ O)	9,80665 Н/м ²
1 кгс/мм ²	9,80665 МН/м ²
1 атм (физическая атмосфера)	101 325 Н/м ² = = 101,325 кН/м ²
1 гс/см ²	98,0665 Н/м ²
г гс/м ²	9,80665 кН/м ²
1 м водяного столба (м H ₂ O)	9,80665 кН/м ²
1 мм ртутного столба (мм Hg)	133,322 Н/м ²
1 торр (Torr)	133,322 Н/м ²
1 дин/см ² (dyn/см ²)	0,1 Н/м ²
1 мкбар (μbar)	0,1 Н/м ²
1 мбар (mbar)	100 Н/м ²
1 бар (bar)	$1 \cdot 10^5$ Н/м ² = 100 кН/м ² = = 0,1 МН/м ²
1 пьезо (pz)	$1 \cdot 10^3$ Н/м ²
1 гектапьезо (hpr)	$1 \cdot 10^5$ Н/м ² = 100 кН/м ²
1 миллипьезо (mpz)	1 Н/м ²
1 паскаль (Pa)	1 Н/м ²
1 фунтсила/кв. дюйм (lbf/in ²)	6894,76 Н/м ² ≈ 6,895 кН/м ²
1 тонсила/кв. дюйм (tnf/in ²)	15,4443 МН/м ²
1 фунтсила/кв. фут (lbf/ft ²)	47,8803 Н/м ²
1 паундэл/кв. фут (pdl/ft ²)	1,48816 Н/м ²
1 фут водяного столба (ft H ₂ O)	2989,07 Н/м ² ≈ 2,989 кН/м ²
1 дюйм водяного столба (in H ₂ O)	249,089 Н/м ²
1 дюйм ртутного столба (in Hg)	$3386,39$ Н/м ² ≈ 3,386 кН/м ²

18. Очистка газов-носителей от кислорода.

а. Очистка азота. 120 г Cu(NO₃)₂ растворяют в 2 л концентрированного раствора аммиака. Полученный раствор смешивают с таким количеством диатомовой земли, чтобы получилась густая каша. Эту кашу нагревают на водяной бане до тех пор, пока она не станет почти сухой и не начнет крошиться. Высушенную массу измельчают, прогревают в сушильном шкафу около часа при 150—180 °C и засыпают в трубку диаметром 4 см и длиной 75 см, на которую навит электрический нагреватель. Через подготовлен-

ную таким образом трубку пропускают ток водорода, сначала при комнатной температуре, а затем постепенно повышая температуру до 200 °С. При этом катализатор восстанавливается и окрашивается в красно-коричневый цвет.

Чтобы удалить кислород, азот пропускают через трубку с катализатором сначала при комнатной температуре, а затем повышают температуру до 200 °С.

Регенерация катализатора производится в токе водорода при 200 °С.

Вместо диатомовой земли можно использовать и другие инертные носители, например асбест, кизельгур и пр.

Литература. Еремина Б. Г. Газовый анализ. — Л.: Госхимиздат, 1955, с. 151.

б. Очистка водорода. Асбестовые волокна пропитывают горячим концентрированным слабокислым раствором $PtCl_4$ или $PdCl_2$. После охлаждения добавляют 35—40%-ный раствор формалина. В расчете на один грамм металла берется 2,5—3,0 см³ раствора формалина, если используется $PtCl_4$, и 4,5—5,0 см³, если используется $PdCl_2$. Смесь охлаждают ледяной водой и добавляют 40—50%-ный раствор NaOH в объеме, равном 1,5 объема формалина. После завершения реакции смесь нагревают на водяной бане. Прибавляют холодную воду, катализатор отфильтровывают и промывают до полного вымывания Cl^- и Na^+ . После этого промывают разбавленной уксусной кислотой и опять водой до pH ~ 7. Катализатор сушат в сушильном шкафу при 110 °С, после чего его засыпают в стеклянную трубку, которую нагревают в трубчатой печи. Катализатор лучше всего работает при 200 °С.

Литература. Зелинский Н. Д., Борисов П. Собрание трудов Н. Д. Зелинского. — М.: Госхимиздат, 1955, т. 3, с. 267.

II. НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА *

1. Классификация неподвижных фаз в зависимости от вида их функциональных групп

I тип	II тип	III тип
Неполярные насыщенные (возможны только дисперсионные взаимодействия)	Полярные с локально концентрированными отрицательными зарядами, π -связями, свободными электронными парами при атомах N и O (доноры электронов)	Полярные с локально концентрированными положительными и отрицательными зарядами (акцепторы и доноры электронов)
Апиезоны <i>n</i> -Гексадекан Парафиновое масло Сквалан <i>n</i> -Тетракозан	Алипинаты Нитрилы Нитрилоэфиры Полифенилы Себацинаты Сквалан Стеараты Сукцинаты Трикрезилфосфат Фталаты Эфиры полиэтиленгликоля	Гидроксиламины Гликоли Глицерин Диглицерин Инозит Пентаэритрит Сорбит Полиэтиленгликоли

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 140.

* Полные характеристики неподвижных жидких фаз даны в справочнике: Король А. Н. Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. — М.: Химия, 1985. — Прим. ред.

2. *Объем неподвижной фазы при температуре колонки.* Рассчитывается по уравнению

$$V_1 = gC/\rho_l \cdot 100$$

где V_1 — объем неподвижной фазы при температуре колонки; g — масса насадки в колонке (носитель + неподвижная фаза); ρ_l — плотность неподвижной фазы при температуре колонки; C — содержание неподвижной фазы в насадке, %.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 46.

3. *Плотность неподвижной фазы при температуре колонки.* Рассчитывается по уравнению

$$\rho_l = \rho - 0,001 (T - 293)$$

где ρ_l — плотность неподвижной фазы при температуре колонки; ρ — плотность неподвижной фазы при 293 К; T — температура колонки, К.

Примечание. Расчет основан на том, что для большинства органических жидкостей с повышением температуры на 1 °С коэффициент объемного расширения увеличивается от 0,0005 до 0,0015. В приведенной выше формуле принято среднее значение, равное 0,001/1 °С, что для многих задач позволяет проводить определение ρ_l с достаточной точностью.

Литература. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. — М.: Химия, 1964, с. 51.

4. *Концентрация паров неподвижной фазы в газе-носителе в зависимости от температуры колонки.* Рассчитывается по уравнению

$$\ln C = B/T + A$$

где C — концентрация паров неподвижной фазы в газе-носителе на выходе из колонки. Величину C можно определить, исходя из массы испарившейся из колонки неподвижной фазы (g) и объема газа-носителя, прошедшего за определенный интервал времени: $C = g/V$; T — температура колонки; A , B — константы для данной неподвижной фазы.

Значения констант A и B для некоторых фаз указаны в приведенной ниже таблице.

Значения констант A и B для некоторых фаз

Неподвижная фаза	$B \cdot 10^{-3}$	A
Трикрезилфосфат	−5,322	5,972
β , β' -Дициандиэтиловый эфир	−3,868	4,277
Триэтанолламин	−4,785	5,793
N, N'-Дифенилформамид	−3,519	3,030
Пентаэритриттетрабензоат	−4,688	2,807
Диметилсульфолан	−3,299	3,378
1,2,3-Три(β-цианэтокси)пропан	−6,932	8,126
Тетраэтиленгликоль	−4,013	4,890
Сквалан	−4,255	3,848
Ди- <i>n</i> -бутилфталат	−3,642	3,868
Ди- <i>n</i> -октилфталат	−4,980	5,815
Ди- <i>n</i> -децилфталат	−6,238	7,832
Динилфталат	−4,767	5,400
Апиезон М	−3,501	0,356
Апиезон L	−3,448	−0,054
Апиезон N	−3,454	−0,113
Полиэтиленгликоль 1000	−3,129	0,675
Полиэтиленгликоль 4000	−3,719	1,432
Полиэтиленгликольадипинат	−5,204	3,419
Полиэтиленгликольсукцинат	−4,906	3,113
Реоплекс 400	−1,587	−2,792

Примечание. Подробную информацию о максимальных рабочих температурах неподвижных фаз можно найти в кн.: Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. — М.: Мир, 1976.

5. *Допустимое время работы колонки с данной неподвижной фазой.* Рассчитывается по уравнению

$$t = \Delta g/CF$$

где t — допустимое время непрерывной работы колонки с данной неподвижной фазой; Δg — допустимые потери неподвижной фазы вследствие испарения; F — объемная скорость газа-носителя; C — концентрация неподвижной фазы в газе-носителе.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 100.

6. *Практическое определение максимальной рабочей температуры неподвижной фазы.* Если газовый хроматограф имеет компенсационную газовую линию, в нее включают пустую колонку.

Хроматограф запускается на рабочий режим при комнатной температуре, после чего температура колонки повышается со скоростью 2—5 °С/мин. Определяется температура, при которой начинается дрейф основной линии (см. рис. VI.1). В качестве допустимой максимальной рабочей температуры принимается такая температура, при которой дрейф нулевой линии достигает 10% всей шкалы потенциометра.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 145.

7. *Коэффициент селективности неподвижной фазы.* Рассчитывается по уравнению

$$K_c = 2(\Gamma_2 - \Gamma_1)/(\Gamma_2 + \Gamma_1) \approx 2(V'_{R_2} - V'_{R_1})/(V'_{R_2} + V'_{R_1})$$

где K_c — коэффициент селективности неподвижной фазы; Γ_1, Γ_2 — истинные коэффициенты Генри двух разделяемых соединений; V'_{R_1}, V'_{R_2} — исправленные объемы удерживания двух разделяемых соединений.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 59.

8. *Селективность неподвижной фазы по Байеру.* Рассчитывается по уравнению

$$\delta = P_2 \gamma_2 / P_1 \gamma_1$$

где δ — селективность по Байеру; P_1, P_2 — давление паров двух разделяемых соединений в чистом состоянии при температуре колонки; γ_1, γ_2 — коэффициенты активности этих соединений при растворении их в соответствующей неподвижной фазе в колонке.

Примечание. Если коэффициент селективности равен 1, фаза не проявляет селективности; чем выше значение коэффициента по сравнению с единицей, тем выше селективность неподвижной фазы.

Для оценки селективности обычно подбирают пару соединений с одинаковым давлением паров, т. е. $\delta = \gamma_2/\gamma_1$. Практически вместо того, чтобы искать такую пару соединений, легче построить зависимость $\lg V_g^0 = f(P)$ для двух гомологических рядов, к которым принадлежат разделяемые соединения (см. рис. II.1), и определить приведенные объемы удерживания при одном и том же давлении паров. Отношение этих объемов $\delta = V_{g_2}^0/V_{g_1}^0$ и дает коэффициент селективности.

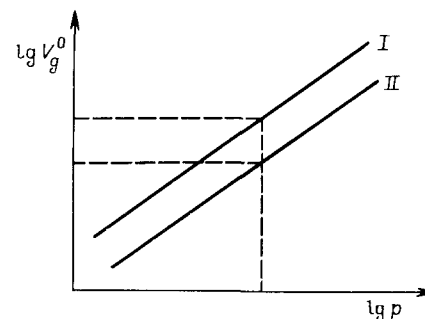


Рис. II.1. Оценка селективности по Байеру.

Если разделяемые соединения принадлежат к одному и тому же гомологическому ряду, то $\delta = P_2/P_1$ и неподвижная фаза не дает вклада в разделение. (Предполагается, что $\gamma_1 = \gamma_2$.)

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 236.

9. *Уравнение Херрингтона для оценки селективности.*

$$\lg \delta = \lg (V_{g_2}^0/V_{g_1}^0) = \lg (\gamma_2/\gamma_1) + \lg (P_2/P_1)$$

где $V_{g_1}^0, V_{g_2}^0$ — приведенные объемы удерживания двух соединений; остальные обозначения см. в п. 8.

Примечание. По существу это уравнение представляет собой зависимость Байера в логарифмической форме. Замечания, сделанные по ее поводу, остаются в силе и в этом случае.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 82.

10. *Полярность неподвижной фазы.* Газохроматографическая полярность неподвижной фазы оценивается по отношению к условно выбранным эталонам: нулевая поляр-

ность приписывается сквалану, полярность 100 — β, β' -оксидипропионитрилу.

$$P = 100(I_x - I_0)/(I_{100} - I_0)$$

где P — полярность неподвижной фазы; I_0 — индекс удерживания соединения (по отношению к которому оценивается полярность) на сквалане (неподвижная фаза); I_{100} — индекс удерживания того же соединения на β, β' -оксидипропионитриле; I_x — индекс удерживания этого же соединения на той неподвижной фазе, полярность которой подлежит определению.

Примечание. Этот способ оценки полярности неподвижной фазы зависит от выбора «эталонного» соединения, поэтому его можно применять для оценки полярности таких фаз, на которых проводятся анализы соединений, сходных с эталонным.

В первых работах по оценке полярности фаз эталонными соединениями служили бутadiен (бутан или соответственно бензол) и циклогексан, и вместо их индексов удерживания использовался логарифм отношения их объемов удерживания на сквалане, β, β' -оксидипропионитриле и характеризуемой фазе.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 76.

11. Селективность неподвижной фазы по Роршайдеру. Рассчитывается по уравнению

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es$$

где ΔI — разность величин индексов удерживания соответствующего адсорбата на исследуемой неподвижной фазе и на сквалане; x, y, z, u, s — коэффициенты, характеризующие полярность неподвижной фазы; a, b, c, d, e — константы, характеризующие газохроматографическую полярность сорбата.

Коэффициенты x, y, z, u, s находят соответственно по величине $\Delta I/100$ для следующих пяти соединений, выбранных в качестве эталонных: бензола (характеризует межмолекулярные взаимодействия), этанола (характеризует электроакцепторные свойства фазы), метилэтилкетона (характеризует электронодонорные свойства) и нитрометана и пиридина (характеризуют взаимодействия более сложного типа).

Константы a, b, c, d, e равны 100, если характеризуемой фазой является непосредственно данное эталонное соединение, и равны нулю для остальных эталонных соединений. Например, для бензола a равно 100, а b, c, d, e равно 0, для этанола b равно 100, а a, c, d, e равно 0.

Чтобы установить характеристики данной неподвижной фазы, необходимо определить индексы удерживания пяти эталонных соединений на колонке с этой фазой и на колонке со скваланом и произвести вычитание*.

Вместо приведенных выше эталонных соединений можно использовать и другие, но при этом величины констант a, b, c, d и e необходимо определять экспериментально. С этой целью определяют ΔI для пяти неподвижных фаз, коэффициенты x, y, z, u и s которых известны, и получают систему из пяти уравнений с пятью неизвестными, которую и решают.

В п. 12 представлены значения коэффициентов уравнения Роршайдера для некоторых неподвижных фаз.

Примечание. Предложенная Роршайдером система оценки селективности фаз может быть использована для определения взаимозаменяемости фаз и для оценки типа взаимодействия.

Литература. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977, с. 104.

12. Коэффициенты Роршайдера

Неподвижная фаза	x	y	z	u	s
Силикон GE SE-30	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
Силикон OV-1	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
Силикон OV-101	0,16	0,20	0,50	0,85	0,48
Армин 2НТ	0,24	0,96	0,29	0,51	0,36

* При определении полярности неподвижной жидкой фазы по величинам удерживания следует принимать во внимание то обстоятельство, что экспериментально устанавливаемая величина удерживания характеризует не только неподвижную жидкую фазу, но и весь сорбент в целом. Поэтому при корректном определении полярности жидкой фазы следует учитывать процессы адсорбции хроматографируемых соединений на межфазных границах неподвижной жидкой фазы. [Itiskson L.B., Berezkin V.G., Haken J.K. J. Chromatogr., **334**, 1, (1985)]. — *Прим. ред.*

Неподвижная фаза	x	y	z	u	s
Силикон DC 560 (F60)	0,31	0,49	0,82	1,08	0,83
Апиезон L	0,32	0,39	0,25	0,48	0,55
SP-400	0,33	0,49	0,82	1,08	0,83
Армин 2S	0,35	0,45	0,37	0,57	1,03
Силикон OV-3	0,42	0,81	0,85	1,52	0,89
Армин SD	0,44	1,06	0,79	1,36	0,78
Фторолуб GR 362	0,51	3,16	2,48	2,51	4,00
Галокарбон K 352	0,51	4,17	3,44	2,61	0,85
Силикон OV-7	0,70	1,12	1,19	1,98	1,34
Бис-(β-этилгексил)себацнат	0,73	1,65	1,15	2,20	1,24
Халкомид M-18	0,78	2,71	1,36	2,69	1,47
Диизодецилфталат	0,83	1,65	1,43	2,53	1,54
Динонилфталат	0,84	1,76	1,48	2,70	1,53
Алкатерг T	0,89	3,18		2,41	2,30
Халкомид M-18-OL	0,96	2,93	1,59	2,99	1,77
Силикон XE-61	0,98	1,30	1,57	2,38	1,85
Силикон DC-170	1,05	1,50	1,61	2,51	1,90
Касторвакс	1,05	2,72	1,80	2,66	2,56
Амин 220	1,07	3,88	1,63	2,80	2,14
Силикон OV-11	1,13	1,57	1,69	2,66	1,95
Юкон LB-550-X	1,14	2,76	1,68	3,12	2,08
Силикон OV-17	1,30	1,66	1,79	2,83	2,47
Дибутилфталат	1,30	2,53	2,18	3,57	2,27
Зонил E-91	1,34	2,59	3,38	4,03	2,98
Силикон SP-392	1,37	1,73	1,87	2,85	2,23
Силикон OV-210	1,41	2,13	3,55	4,73	3,04
Силикон OV-22	1,58	1,80	2,04	3,27	2,59
Трикрезилфосфат	1,74	3,22	2,58	4,14	2,95
Полифениловый эфир OS-124	1,75	2,27	2,34	3,26	2,84
Силикон OV-25	1,76	2,00	2,15	3,34	2,81
Этофат 60/26	1,78	3,79	2,48	4,74	3,20
Квадрол	2,00	5,62	3,47	5,24	4,65
Тритон X-100	2,01	4,09	2,80	4,99	3,61
Эмульфор ON-870	2,04	4,08	2,72	5,12	3,51
Неопентилгликольизофталат	2,07	3,56	3,15	4,99	3,77
Твин 80	2,14	4,20	2,78	5,20	3,65
Силикон OV-225	2,17	3,20	3,33	5,16	3,69
Бис-(β-метоксиэтил)адипинат	2,21	4,07	3,16	5,41	3,67
Зонил E-7	2,37	4,37	5,16	5,84	
Бентон-34	2,41	5,13	4,30		
Неопентилгликольсукцинат	2,68	4,88	3,87	6,13	5,21
Полиэтиленимин	2,91	7,72		6,35	4,79
Игепал CO-990	2,94	5,12	3,59	6,64	4,67

Неподвижная фаза	x	y	z	u	s
Хипроз SP-80	2,96	5,57	4,22	6,53	5,91
Этиленгликольизофталат	3,00	4,76	4,10	6,51	5,17
Карбовакс 4000	3,22	5,46	3,86	7,15	5,17
Этиленгликольадипинат	3,43	5,46	4,52	7,11	6,00
Фенилэтаноламинсукцинат	3,61	6,24	4,70	7,24	6,32
Лак-4-R-886	4,51	7,06	5,67	8,24	7,69
Этиленгликольсукцинат	4,51	7,06	5,67	9,04	7,69
Диэтиленгликольсукцинат	4,93	7,58	6,14	9,50	8,37
Лак-2-R-446	4,93	7,58	6,14	9,50	8,37
Тетрацианэтилпентаэритрит	5,11	7,65	6,79	9,93	8,17
Цианэтилсахароза	5,40	8,71	7,34	10,78	8,69
β,β'-Оксидипропионитрил	5,88	8,48	8,14	12,58	9,19
1,2,3,4,5,6-Гекса-(β-цианэтокси)цикло- гексан	5,89	8,65	7,65	11,09	8,74
1,2,3-Три-(β-цианэтокси)пропан	6,00	8,71	7,94	11,53	9,40

Примечание. Приведенные выше данные получены на колонке с неподвижной фазой (20%), нанесенной на хромосорб WAW, к которой для повышения симметричности пиков добавлен алкотерг T, при температуре 373 К.

13. Селективность неподвижной фазы по Мак-Рейнольдсу. По системе Мак-Рейнольдса селективность оценивается как разность индексов удерживания 10 выбранных стандартных соединений, определенных на колонках с исследуемой неподвижной фазой, и индексов удерживания тех же соединений, определенных на колонке со скваланом; и те и другие определения проводятся при температуре 393 К.

$$\Delta I = I_x - I_c$$

где ΔI — разность индексов удерживания; I_x — индекс удерживания соединения, определенный на колонке с характеризуемой неподвижной фазой; I_c — индекс удерживания того же соединения, определенный на колонке со скваланом.

Использованные Мак-Рейнольдсом стандартные соединения представлены в следующей таблице.

Константы Мак-Рейнольдса можно использовать:

1) для сравнительной оценки двух неподвижных фаз, предназначенных для разделения одной группы соединений.

14. Константы Мак-Рейнольдса

2) для поиска неподвижной фазы, которая селективно удерживает данное соединение или группу соединений. Например, для селективного отделения спиртов от ароматических или олефиновых углеводородов подбирают такую неподвижную фазу, у которой индекс удерживания спиртов был бы выше, чем индекс удерживания соединений второй группы, т. е. чтобы ΔI , было больше, чем ΔI_1 .

Константы Мак-Реинольдса не пригодны для подбора фаз, если разделение проводится при температуре кипения разделяемых соединений или если разделяются смеси одного и того же гомологического ряда или функционального типа.

Примечание Из десяти приведенных в таблице констант Мак-Рейнольдса особенно важны первые пять, поэтому некоторые авторы приводят только эти константы

Литература Лурье А. А. Хроматографические материалы — М. Химия, 1978, с. 341

Неподвижные фазы											
Сквалан											
I	ΔI	ΔI_1	ΔI_2	ΔI_3	ΔI_4	ΔI_5	ΔI_6	ΔI_7	ΔI_8	ΔI_9	ΔI_{10}
		653	590	627	652	699	690	818	841	654	1006
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Углеводороды											
Гексаэтриаконтан											
		12	2	3	1	11	0	10	2	5	8
Парафиновое масло											
		11	6	2	7	13	2	12	2	9	9
Нуйол											
		9	5	2	6	11	2	9	2	6	6
Конвойл 20											
		14	14	8	17	21	10	15	5	14	10
Оронит полибутен 32											
		21	29	24	42	40	18	24	8	40	24
Оронит полибутен 128											
		25	26	25	41	42	14	29	8	43	33
Касторвакс											
		108	265	175	229	246	202	105	73	196	49
Сквален											
		152	341	238	329	344	248	140	101	265	64
SP 525											
		225	255	253	368	320	190	—	—	—	—
Апиезон М											
		31	22	15	30	40	12	32	10	28	29
Апиезон L											
		32	22	15	32	42	13	35	11	31	33
Апиезон J											
		38	3	27	49	57	23	42	15	42	35
Апиезон N											
		38	40	28	52	58	25	41	15	43	35
Апиезон H											
		59	86	81	151	129	46	53	23	81	37
Апиезон T											
		41	—	30	55	82	27	42	17	46	34
Апиезон W											
		82	135	99	155	154	90	93	42	109	59
Галогенироизводные углеводороды											
Галокарбон 10-25											
		47	70	108	133	111	70	—	—	—	—
Галокарбон К 352											
		47	70	73	238	146	120	—	—	—	—
Фторолуб HG 1200											
		51	68	114	144	118	68	12	53	104	3
Кель F (воск)											
		55	67	114	143	116	73	16	57	109	4
алокарбон (воск)											
		55	71	116	143	123	70	16	57	110	4

Неподвижные фазы	ΔI_1	ΔI_2	ΔI_3	ΔI_4	ΔI_5	ΔI_6	ΔI_7	ΔI_8	ΔI_9	ΔI_{10}
<i>Сложные диэфиры</i>										
Бис-(β -этилгексил)адипинат (флексол А-26)	76	181	121	197	134	144	71	55	119	9
Диизооктиладипинат	78	187	126	204	140	148	72	59	126	8
Диизонониладипинат	73	174	116	189	129	137	68	54	116	10
Октилдециладипинат	79	179	119	193	134	141	72	57	119	10
Диизодециладипинат	71	171	113	185	128	134	67	52	114	11
Бис-(β -бутоксизтил)адипинат	137	278	198	300	235	216	118	104	205	28
Диоктилсебагинат	72	168	108	180	123	132	68	49	106	10
Бис-(β -этилгексил)себагинат	72	168	108	180	125	132	68	49	107	11
Октоил S	72	167	107	179	123	132	68	49	106	11
Динонилсебагинат	66	166	107	178	118	130	62	50	106	8
Бис-(β -этоксизтил)себагинат	151	306	211	320	274	238	129	110	224	36
Дибутилфталат	130	—	—	—	227	—	—	—	—	—
Дициклогексилфталат	146	257	206	316	245	196	144	104	204	58
Бутилоктилфталат	97	194	157	246	174	149	96	69	147	27
Диоктилфталат	92	186	150	236	167	143	92	66	140	25
Диизооктилфталат	94	193	154	243	174	149	92	69	147	24
Бис-(β -этилгексил)фталат	92	186	150	236	167	143	92	66	140	26
Бис-(β -этилгексил)тетрахлорфталат	109	132	113	171	168	104	75	45	137	34
Динонилфталат	83	183	147	231	159	141	82	65	138	18
Дидецилфталат	136	255	213	320	235	201	126	101	202	38
Диизодецилфталат	84	173	137	218	155	133	83	59	130	24
Дидодецилфталат	79	158	120	192	158	120	79	52	116	26
Дитридецилфталат	75	156	122	195	140	119	76	51	115	25
Бис-(β -этоксизтил)фталат	214	375	305	446	364	290	190	159	312	79
Бис-(β -этоксидоксизтил)фталат	233	408	317	470	389	309	207	170	337	92

Бис-(β -бутоксизтил)фталат	151	282	227	338	267	217	138	112	225	48
-----------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Сложные моноэфиры и соли

Пчелиный воск	43	110	61	88	122	86	41	24	73	18
Бутилстеарат	41	109	65	112	71	85	37	29	61	—1
Бутоксизтилстеарат	56	135	83	136	97	102	49	40	81	5
Диэтиленгликольдистеарат	64	193	106	143	191	147	57	41	121	20
Стеарат цинка	61	231	59	98	544	98	50	29	78	33
Силанизовый эфир № 9 (триметилпропан-трипеларгонат)	84	182	122	197	143	143	77	55	127	18
Спан 60	88	263	158	200	258	201	82	55	180	37
Спан 80	97	266	170	216	268	207	94	66	191	41
Ацетилизобутилсахароза (SAIB)	172	330	251	378	295	264	147	128	276	54
Октаацетилсахароза	344	570	461	671	569	457	292	251	546	152
Сорбитгексаацетат	335	553	449	652	543	446	273	247	521	131
Ацетилтрибутилцитрат	135	268	202	314	233	214	112	102	207	26
Трибутилцитрат	135	286	213	324	262	226	119	102	229	29
Три(этилгексил)фосфат	71	288	117	215	132	225	71	47	103	7
Три(бутоксизтил)фосфат	141	373	209	341	274	285	126	104	204	31
Трикрезилфосфат	176	321	250	374	299	242	169	131	254	76
Крезилдифенилфосфат	199	351	285	413	336	266	190	153	292	88
Сипонат DS-10 (додецилбензолсульфонат)	99	569	320	344	388	466	114	61	437	63
Степан DS-60	97	550	303	338	402	440	111	60	418	61
Зонил E-7	223	359	468	549	465	338	146	137	469	62
Зонил E-91	130	250	320	377	293	235	81	95	295	10
Эстинокс	136	257	182	285	227	202	130	86	194	52
SP-1200	67	170	103	203	166	166	145	—	—	—

Поли-м-фениловые эфиры

OS 124	176	227	224	306	283	177	169	135	266	103
OS 138	182	233	228	313	293	181	176	136	273	112

Неподвижные фазы	ΔI_1	ΔI_2	ΔI_3	ΔI_4	ΔI_5	ΔI_6	ΔI_7	ΔI_8	ΔI_9	ΔI_{10}
PPE-20	257	355	348	433	—	270	—	—	—	—
PPE-21	232	350	398	413	—	350	—	—	—	—
<i>Сложные полиэфиры</i>										
Этиленгликольадипинат (EGA)	371	579	454	655	633	466	323	248	550	175
	372	577	455	658	619	463	325	250	548	177
Диэтиленгликольадипинат (DECA)	378	603	460	665	658	479	329	254	554	176
	377	601	458	663	655	477	328	253	551	177
Диэтиленгликольадипинат в соединении с пентаэритритом (DEGA-P)	387	616	471	679	667	489	339	257	567	186
Пропиленгликольадипинат (реоплекс 400)	364	619	449	647	671	482	317	245	540	171
Неопентилгликольадипинат (NPGA)	234	425	312	462	438	339	210	157	362	103
	232	421	311	461	424	335	208	156	357	103
Этиленгликольсукцинат (EGS)	537	787	643	903	889	633	452	348	795	259
	536	775	636	897	864	622	450	347	783	259
Диэтиленгликольсукцинат (DEGS)	470	705	558	788	779	556	393	301	677	215
	496	746	590	837	835	594	420	325	718	238
Бутандиолсукцинат (BDS)	369	591	457	661	629	476	325	243	544	177
	370	571	448	657	611	457	324	242	533	178
Неопентилгликольсукцинат (NPGS)	272	467	365	539	472	371	243	184	419	124
	272	469	366	539	474	371	243	184	419	124
	275	472	367	543	489	374	245	186	423	127
Циклогександиметанолсукцинат (CHDMS)	271	444	330	498	463	346	252	175	396	127
Фенилдиметаноламинсукцинат (PDEAS)	386	555	472	674	654	437	362	242	562	213
Неопентилгликольсебацинат (NPGSb)	172	327	225	344	326	257	156	109	257	73
Пропиленгликольсебацинат (PGSb)	196	345	251	381	328	271	176	129	285	83
Этиленгликольфталат (EGP)	453	697	602	816	872	560	419	306	699	260
Этиленгликольизофталат (EGIP)	326	508	425	607	561	400	299	213	498	168
Этиленгликольтетрахлорфталат (EGTCP)	307	345	318	428	466	265	—	—	—	—
Эпон 1001	284	489	406	539	601	378	291	207	502	187
Параплекс G-25	189	328	239	368	312	257	169	124	271	79
Параплекс G-40	282	459	355	528	457	364	247	193	414	125
<i>Полиолы</i>										
Диглисерин	371	826	560	676	854	608	245	141	724	36
Карбовакс 600	350	631	428	632	605	472	308	240	503	162
Карбовакс 1000	347	607	418	626	589	449	306	240	493	161
Карбовакс 1500	347	607	418	626	589	449	—	—	—	—
Карбовакс 1540	371	639	453	666	641	479	325	255	534	172
Карбовакс 4000	325	551	375	582	520	399	285	224	443	148
	317	545	378	578	521	400	—	—	—	—
Карбовакс 6000	322	540	369	577	512	390	282	222	437	147
MER-21	322	541	370	575	512	392	283	222	438	149
Карбовакс 20 M	322	536	368	572	510	387	282	221	434	148
Карбовакс 20 M TPA	321	537	367	573	520	387	281	220	435	148
FFAP	340	580	397	602	627	423	298	228	473	161
STAR	345	586	400	610	627	428	301	235	484	163
SP-1000	332	555	393	583	546	400	—	—	—	—
<i>Эфиры полиэтиленгликолей</i>										
Политергент J-300	168	366	227	350	308	266	149	119	255	61
Политергент J-400	180	375	234	366	317	270	159	127	265	68
Этофан 60/25	191	382	244	380	333	277	168	131	279	73
Игепал CO 630	192	381	253	382	344	277	172	136	288	78
Тергитол NPX 728	197	386	258	389	351	281	176	139	293	81
Эмульфор ON-870	202	395	251	395	344	282	179	140	289	80

Неподвижные фазы	ΔI_1	ΔI_2	ΔI_3	ΔI_4	ΔI_5	ΔI_6	ΔI_7	ΔI_8	ΔI_9	ΔI_{10}
Политергент В-350	202	392	260	395	353	284	180	142	297	84
Политергент G-300	203	398	267	401	360	290	180	145	303	83
Игепал СО-710	205	397	266	401	361	289	183	144	303	85
Тритон X-100	203	399	268	402	362	290	181	145	304	83
Ренекс 678	223	417	278	427	381	301	198	156	321	95
Игепал СО-730	224	418	279	428	379	302	198	157	321	95
Твин 80	227	430	283	438	396	310	—	—	—	—
Лутензол	232	425	293	438	386	315	—	—	—	—
Игепал СО-880	259	461	311	482	426	334	227	180	362	112
Сульфоник N-300	261	462	313	484	427	334	228	180	364	114
Тритон X-305	262	467	314	488	430	336	229	183	366	113
Карбовакс 4000 (моностеарат)	280	486	325	512	449	350	244	191	382	122
	282	496	331	517	467	357	247	193	389	145
Игепал СО-99С	298	508	345	540	475	366	261	205	406	133
<i>Полипропиленгликоли</i>										
PPG 1000	131	314	185	277	243	214	110	101	205	46
PPG 2000	128	294	173	264	226	196	106	98	194	45
<i>Эфиры поли(оксизтиленоксипропилен)глико- лей</i>										
Укон В-550 X	118	271	158	243	206	177	96	91	177	40
Укон 50-НВ-1800-X	123	275	161	249	212	179	101	95	181	45
Плюракол Р-2010	129	295	174	266	227	197	106	99	195	46
Укон LB-1715	132	297	180	275	235	201	109	100	199	46
Плюроник L 81	144	314	187	289	249	211	120	108	212	55
Укон 50-НВ-280 X	177	362	227	351	302	252	151	130	256	65
Укон 50-НВ-660	193	380	241	376	321	265	166	141	274	75
Укон 50-НВ-3520	198	381	241	379	323	264	169	144	278	80
Плюроник Р 85	201	390	247	388	335	271	172	145	285	82
Укон 50-НВ-2000	202	394	253	392	341	277	173	147	289	80
Плюроник Р 65	203	394	251	393	340	276	174	146	289	83
Плюроник L 35	206	406	257	398	349	286	177	148	296	85
Полигликоль 15-200	207	410	262	401	354	289	179	150	301	86
Укон 50-НВ-5100	214	418	278	421	375	301	185	155	316	86
Укон 75-Н-90 000	255	452	299	470	406	321	220	180	348	110
Плюроник F 88	262	461	306	483	419	327	227	183	359	114
Плюроник F 68	264	465	309	488	423	331	229	184	363	115
<i>Амины и амиды</i>										
Армин 2НТ	24	—	—	—	36	—	—	—	—	—
Армин 2-S	35	—	—	—	103	—	—	—	—	—
Армин SD	44	—	—	—	78	—	—	—	—	—
Алкатерг Т	89	—	—	—	230	—	—	—	—	—
Армин 220	117	380	181	293	133	274	—	—	—	—
Полипропиленмин	122	425	168	263	224	270	—	—	—	—
Этомин 18/25	176	382	230	353	323	275	158	118	265	72
Этомин S/25	186	395	242	370	339	285	169	127	279	79
Квадрол, тетра(оксипропил)этилендиамин	214	571	357	472	489	431	208	142	379	111
Бентон-34	241	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Полиэтиленмин	322	800	—	573	524	585	—	—	—	—
THEED, тетра(оксиэтил)этилендиамин	463	942	626	801	893	746	427	269	721	254
Халкомид М-18	79	268	130	220	146	202	82	48	106	16
Халкомид М-18-OL	89	280	143	239	165	211	93	58	211	21
Флексол 8N8	96	254	164	260	179	197	98	64	147	23
Версамид 930	108	309	137	208	207	222	110	57	148	77
	109	313	144	211	209	225	112	57	150	79
Версамид 940	109	314	145	212	209	225	112	57	150	78
Поли-А 101 А	115	357	151	262	214	233	—	64	—	—

Неподвижные фазы	ΔI_1	ΔI_2	ΔI_3	ΔI_4	ΔI_5	ΔI_6	ΔI_7	ΔI_8	ΔI_9	ΔI_{10}
Поли-А 103	115	331	149	263	214	221	—	62	—	—
Поли-А 135	163	389	168	340	269	282	—	—	—	—
Поли-1 110	115	194	122	204	202	152	—	55	—	—
<i>Нитрилы</i>										
Тетрацианэтилпентаэритрит (ТСЕРЕ)	526	782	677	920	837	621	444	333	766	237
Гекса(цианэтокси)циклогексан (цикло N)	567	825	713	978	901	620	—	—	—	—
Оксидипропионитрил (OPN)	588	—	—	—	919	—	—	—	—	—
Три(цианэтокси)пропан (ТСЕР)	593	857	752	1028	915	672	503	375	853	—
	594	857	759	1031	917	680	509	379	854	—
Тетра(цианэтокси)бутан (циано В)	617	860	773	1048	941	685	—	—	—	—
Цианоэтилсахароза	647	919	797	1043	976	713	544	388	917	299
Бис-(цианэтил)формамид (BCEF)	690	991	853	1110	1000	773	557	371	964	279
SP-216-PS, SP-222-PS	632	875	733	1000	680	—	—	—	—	—
<i>Метилсиликоны</i>										
<i>Масла</i>										
OV-101	17	57	45	67	43	33	4	23	46	— 2
SP-2100	17	57	45	67	43	33	—	—	—	—
DC-200	16	57	45	66	43	33	3	23	46	— 3
MS-200	16	57	45	66	43	—	—	—	—	—
ПМС-100	16	56	44	65	43	33	—	—	—	—
Эмбафаз	14	57	46	67	43	33	2	22	46	— 4
UC W-982	16	55	45	66	42	33	4	23	46	— 1
UCL-45	16	56	—	—	—	33	—	—	—	—
UCL-46	16	56	44	65	41	33	3	22	45	— 2
DC 430	16	54	45	65	43	32	—	—	—	—
DC 330	13	51	42	61	36	31	0	21	41	— 6
<i>Эластомеры</i>										
OV-1	16	55	44	65	42	32	4	23	45	— 1
SE-30	15	53	44	64	41	31	3	22	44	— 2
SE-30 G.C.	15	53	44	64	41	31	3	—	—	—
E-301	15	56	44	66	40	32	3	22	45	— 1
J.X.P.	15	53	45	64	41	31	—	—	—	—
SE-31	16	54	45	65	43	32	3	23	46	— 1
SE-33	17	54	45	67	42	33	4	23	46	— 1
DC-400	15	56	44	66	40	32	—	—	—	—
DC-401	17	58	47	66	46	34	4	23	48	— 1
DC-410	17	58	47	66	46	34	4	23	48	— 1
DC-11 (смазка)	17	86	48	69	56	36	3	23	51	— 2
Hi Vac (смазка)	16	—	—	—	48	—	—	—	—	—
Женсил S-2116 (стеароилсиликон)	23	—	—	—	56	—	—	—	—	—
<i>Фенил (%) метилсиликоны</i>										
DC-510 (5%)	25	65	60	89	57	42	16	32	59	2
SE-52 (5%)	32	72	65	98	67	44	23	36	67	9
SE-54 (5%)	33	72	66	99	67	46	24	36	68	10
DC-556 (10%)	37	77	80	118	79	53	32	49	77	3
OV-3 (10%)	44	86	81	124	88	55	39	46	84	17
OV-7 (20%)	69	113	111	171	128	77	68	66	120	35
DC 550 (25%)	74	116	117	178	135	81	74	72	128	36
	81	124	124	189	145	87	81	77	136	40
DC 703 (25%)	76	123	126	189	140	89	79	78	134	31
DC 702 (25%)	77	124	126	189	142	90	79	79	136	31
XE-61 (33%)	98	—	—	—	185	—	—	—	—	—
OV-11 (35%)	102	142	145	219	178	100	103	92	164	59
DC 710 (50%)	107	149	153	228	190	107	108	98	174	60
OV-17 (50%)	119	158	162	243	202	112	119	105	184	69
SP-2250 (50%)	119	158	162	243	202	112	—	—	—	—

Неподвижные фазы	ΔI_1	ΔI_2	ΔI_3	ΔI_4	ΔI_5	ΔI_6	ΔI_7	ΔI_8	ΔI_9	ΔI_{10}
SP-392 (55%)	133	169	176	258	219	123	133	114	202	74
OV-25 (75%)	178	204	208	305	280	144	169	147	251	113
SR 119	166	238	221	314	299	175	158	133	257	100
<i>Галогенированные силиконы</i>										
SF 96 (фторметил)	12	53	42	61	37	31	0	21	41	—6
Версилуб F-50 (хлорфенил 10%)	19	57	48	69	47	36	7	23	50	—1
DC 560 (хлорфенил 11%)	32	72	70	100	68	49	24	35	69	7
SP-400	32	72	70	100	68	49	—	—	—	—
QF-1 (трифторпропил 50%)	144	233	355	463	305	203	136	53	280	59
OV-210	146	238	358	468	310	206	139	56	283	60
SP-2401	146	238	358	468	310	206	—	—	—	—
LSX-3-0295	152	241	366	479	319	208	144	55	291	64
<i>Нитрилсиликоны</i>										
XE-60 (цианэтил 25%)	204	381	340	493	367	289	203	120	327	94
XF-1125	204	381	340	493	367	289	—	—	—	—
AN-600	202	369	332	482	408	—	—	—	—	—
OV-225 (цианпропил 25%)	228	369	338	492	386	282	226	150	342	117
XF-1150 (цианэтил 50%)	308	520	470	669	528	401	302	174	471	156
ASI 50 (фенил-50 цианопропил)	319	495	446	637	531	379	320	216	470	175
SP-2300	316	495	446	637	530	—	—	—	—	—
Аполар-7CP	440	638	605	844	673	492	401	268	603	225
SP-2310	440	637	605	840	670	—	—	—	—	—
Аполар-9CP	489	725	631	913	778	566	459	292	696	256
SP-2330	490	725	630	913	778	—	—	—	—	—
Аполар-10 C	523	757	659	942	801	584	480	298	722	267
<i>Поликарбонаты и этиленсукцинатсилоксаны</i>										
SP-2340	520	757	659	942	800	—	—	—	—	—
OV-275	629	872	763	1106	849	—	—	—	—	—
<i>Поликарбонаты и этиленсукцинатсилоксаны</i>										
Пентазил 350	16	3	121	131	162	74	—	25	—	—
Дексил 300 GC	47	80	103	148	96	55	—	—	—	—
Дексил 400 GC	72	108	118	166	123	—	—	—	—	—
Дексил 410 GC	72	286	174	249	171	—	—	—	—	—
EGSP-Z	308	474	399	548	549	373	279	220	469	167
EGSS-Y	391	597	493	693	661	469	335	261	591	190
EGSP-A	397	629	519	727	700	496	—	278	—	—
ECNSS-S	438	659	566	820	722	530	—	286	—	—
ECNSS-M	421	690	581	803	732	548	383	259	644	211
EGSS-X	484	710	585	831	778	566	412	316	713	237
<i>Другие фазы</i>										
Атпет 200	108	282	186	235	289	220	106	74	209	48
Эластекс 50-B	140	255	209	318	239	198	134	103	202	47
Флексол B-400	121	284	169	259	217	191	100	95	186	39
Флексол GPE	93	210	140	224	162	166	90	65	146	20
Херкофлекс 600	112	234	168	261	194	187	102	77	176	27
MER-2	381	539	456	646	615	421	337	262	566	197
MER-35	162	200	178	268	256	140	—	—	—	—
Оронит NI-W	185	370	242	370	327	267	165	130	275	75
Тримерная кислота	94	271	163	182	378	234	94	57	216	60
Тритон X-200	117	289	172	266	237	180	105	81	192	48
Тритон X-400	68	334	97	176	131	218	—	36	95	23

Примечание Для некоторых неподвижных фаз указаны две или более последовательности значений констант Мак-Рейнольдса. Это означает, что в литературе имеются различия в этих значениях. Чаще всего подобная ситуация наблюдается для неподвижных фаз, выпускаемых разными фирмами*

III. ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ И АДСОРБЕНТЫ

1. *Определение содержания влаги в носителе или адсорбенте.* Навеску образца (1 г), взвешенную с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г в стеклянном бюксе, сушат в сушильном шкафу при 140°C до постоянной массы, выдерживают в эксикаторе и вновь взвешивают.

$$\varphi = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100$$

где φ — содержание влаги, %; m_1 — масса образца перед высушиванием; m_2 — масса образца после высушивания.

Литература. СЭВ, Рекомендация по стандартизации. Информационный материал. Носители для газовой хроматографии. Методы испытаний, Л-59, с. 4.

2. *Определение рН носителя.* В колбе объемом 250 см^3 взвешивают $5,0\text{ г}$ носителя с точностью $0,01\text{ г}$ и наливают в нее 100 см^3 дистиллированной воды, перемешивают смесь 1 мин электромагнитной мешалкой, после чего выдерживают 10 мин без перемешивания.

С помощью рН-метра измеряют рН водного слоя.

Литература. СЭВ, Рекомендация по стандартизации. Информационный материал. Носители для газовой хроматографии. Методы испытаний, Л-59, с. 4.

3. *Ситовый анализ.* Навеску образца ($10\text{--}20\text{ г}$) в течение 15 мин просеивают через набор сит, укрепленных на вибраторе. Сита располагают одно под другим так, чтобы диаметр отверстий постепенно уменьшался.

Полученные фракции взвешивают и рассчитывают их относительное содержание по формуле

$$P_i = (m_i/m) \cdot 100$$

где P_i — содержание фракции, %; m_i — масса полученной фракции; m — масса исходного образца.

Литература. СЭВ, Рекомендация по стандартизации. Информационный материал. Носители для газовой хроматографии. Методы испытаний, Л-59, с. 5.

4. *Прочность на истирание носителя (адсорбента).* Взвешивают две навески образца (по $\sim 20\text{ г}$). Одну из них просеивают, как описано выше, а вторую помещают в шаровую мельницу, из которой удалены шары, и вращают в течение 1 ч, после чего проводят ситовый анализ обработанного таким способом образца. Прочность образца на истирание рассчитывают по формуле

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100$$

где P — содержание измельченного (смолового) материала; m_1 — масса основной фракции в исходном образце; m_2 — масса основной фракции после обработки образца.

Литература. СЭВ, Рекомендация по стандартизации. Информационный материал. Носители для газовой хроматографии. Методы испытаний, Л-59, с. 6.

5. *Насыпная (гравиметрическая) плотность носителя (адсорбента).* В предварительно взвешенный мерный цилиндр объемом 10 мл через воронку засыпают материал до верхней метки и выравнивают поверхность шпателем, но не уплотняют путем постукивания. Заполненный цилиндр взвешивают. Насыпную плотность носителя рассчитывают по формуле

$$\Delta = (m_1 - m_0)/V$$

где Δ — насыпная плотность носителя, г/см^3 ; m_1 — масса заполненного носителем цилиндра; m_0 — масса пустого цилиндра.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 92.

6. *Приведенная плотность носителя.* В маленькой двугорлой колбочке со шлифами взвешивают навеску носителя.

Одно горло соединяют с воронкой, заполненной ртутью, а второе — с водоструйным насосом. Колбочку откачивают в течение 10—15 мин, после чего перекрывают отвод к насосу и образец заливают ртутью так, чтобы она доставала до крана воронки. Излишек ртути сливают из воронки. Ту же операцию проводят с пустой колбочкой. Приведенную плотность носителя рассчитывают по формуле

$$\delta = 13,546g/(g_1 - g_2 + g)$$

где δ — приведенная плотность; g — масса образца; g_1 — масса колбочки с ртутью; g_2 — масса колбочки с образцом и ртутью.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Руководство за упражнения по хетерогенен органичен катализ. — София: Наука и изкуство, 1972, с. 66.

7. Истинная плотность носителя (адсорбента). В пикнометре объемом 25—30 см³ взвешивают 4—5 г предварительно высушенного носителя, наливают в пикнометр примерно до половины его объема дистиллированную воду и оставляют на сутки, после чего нагревают на кипящей водяной бане в течение часа. Далее охлаждают, доливают дистиллированной водой до метки и выдерживают в термостате около 30 мин. Уровень жидкости выравнивают до метки.

Истинную плотность d рассчитывают по формуле

$$d = \frac{(g_2 - g_1)a}{(g_2 - g_1) - (g_4 - g_3)}$$

где g_1 — масса сухого пустого пикнометра; g_2 — масса сухого пикнометра с навеской; g_3 — масса пикнометра с дистиллированной водой при $20 \pm 0,1$ °C; g_4 — масса пикнометра с дистиллированной водой и навеской при $20 \pm 0,1$ °C; a — коэффициент, равный 0,9982, если пикнометр заполняют водой.

Примечание. При определении истинной плотности силанизированных носителей и адсорбентов, которые не смачиваются водой, применяется бензол; в этом случае $a = 0,88$.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 92.

8. Пористость носителя (адсорбента). Рассчитывается по формуле

$$P = 100(d - \delta)/d$$

где P — пористость носителя, %; d — истинная и δ — приведенная плотность носителя.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 92.

9. Общий объем пор носителя (адсорбента). Рассчитывается по формуле

$$V_{\Sigma} = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{d} = \frac{d - \delta}{\delta d}$$

где V_{Σ} — общий объем пор; δ — приведенная и d — истинная плотность носителя.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 93.

10. Средний диаметр пор носителя (адсорбента). Рассчитывается по формуле

$$\bar{d} = 4V_{\Sigma}/S$$

где $\bar{d}$ — средний диаметр пор; V_{Σ} — общий объем пор; S — удельная поверхность

Примечание. Данная формула предполагает, что частицы носителя имеют сферическую форму, а средний объем пор равен объему цилиндрических пор, глубина которых равна их диаметру.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 93.

11. Некоторые характеристики молекулярных сит

Тип	Химический состав	Эффективный диаметр пор, нм
3A	Алюмосиликат калия	0,3
4A	Алюмосиликат натрия	0,4
5A (CaA)	Алюмосиликат кальция	0,5
13X (NaX)	Алюмосиликат натрия	1,0

Литература. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976.

12. Молекулярные сита как адсорбенты

Тип сита	Адсорбируемые соединения
КА	Гелий, водород, вода
NaA	Неон, аргон, криптон, ксенон, азот, метан, этан, этилен, пропан, ацетилен, диоксид углерода, сероуглерод, сероводород, метанол, аммиак, метиламин, метилбромид, метилхлорид
CaA	Пропан, <i>n</i> -бутан, <i>n</i> -гептан, <i>n</i> -тетрадекан, этилхлорид, этилбромид, этанол, этиламин, этиленхлорид, этиленбромид, метилиодид, диметиламин
CaX	Тетрахлорметан, тетрафторметан, тетраметилметан, хлороформ, бромформ, изобутан и другие изопарафины, бензол, толуол, ксилолы, циклогексан, тиофен, фуран, пиридин, диоксан, нафталин, хинолин, 3,4-тетрагидронафталин
NaX	1,3,5-Триэтилбензол, 1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-додекагидрохризен, ди- <i>n</i> -бутиламин

Литература Брек Д Цеолитовые молекулярные сита — М Мир, 1976

13. Адсорбенты, применяемые для очистки газов

Адсорбируемые соединения	Адсорбент
Пары различных органических соединений	Силикагели, активный уголь, молекулярные сита NaX (13X) и CaX (10X)
Нормальные углеводороды	Сито CaA (5A)
Вода	Сито NaA (4A)
Ненасыщенные углеводороды	HgSO ₄ —H ₂ SO ₄
H ₂ S, NH ₃ , N ₂ O, NO ₂ , CS ₂ , SO ₂	Al ₂ O ₃ —CuCl ₂
COS	Сита NaX (13X) и CaX (10X)
H ₂ S, NH ₃	Активный уголь, пропитанный раствором CuSO ₄
O ₂	Активный уголь, пропитанный K ₂ S ₂ O ₃ , KBrO ₃ и KIO ₄
CO ₂	Аскарит (90%-ный NaOH), смесь 96%-ного Ca(OH) ₂ и 4%-ного NaOH

Литература Авдеева А А Хроматография в энергетике — М Энергия, 1980, с 69

14. Адсорбенты для осушки газов

Адсорбент	Остаточное содержание воды в азоте, мг/л
Силикагель КСК	0,2—0,3
Силикагель КСК, высушенный при 350 °С и 0,6 кПа	0,04—0,06
Молекулярное сито 4А	0,12
Молекулярное сито 5А	0,046—0,054

Литература Иванова Н Т, Франгулян Л А Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений — М Химия, 1979, с 48

IV. НАСАДКИ (СОРБЕНТЫ)

1. Расчет состава.

а) Содержание неподвижной жидкой фазы (НЖФ) по отношению к массе носителя рассчитывается по формуле

$$P = (a/b)100$$

где P — содержание неподвижной фазы в насадке по отношению к массе твердого носителя, %; a — масса неподвижной фазы, взятая для приготовления насадки; b — масса носителя, взятая для приготовления насадки.

б) Содержание НЖФ по отношению к массе насадки рассчитывается по формуле

$$P' = [a/(a + b)]100$$

где P' — содержание НЖФ в насадке по отношению к массе полученной насадки, %; a — масса НЖФ, использованная для приготовления насадки; b — масса носителя, использованная для получения насадки.

Литература Вигдергауз М С Расчеты в газовой хроматографии — М Химия, 1978, с 104

2. Приготовление насадки для газо-жидкостной хроматографии. Устанавливают объем пустой колонки (расчетным путем) и отмеряют мерным цилиндром необходимый объем носителя, который примерно на 25% должен превышать объем пустой колонки. Чтобы слой носителя в цилиндре был плотным, по цилиндру слегка постукивают. Далее носитель сушат в сушильном шкафу 2—3 ч при 150—160 °С, после чего взвешивают необходимое количество высушенного носителя. Взвешивают необходимое (устанавливают расчетным путем) количество неподвижной

фазы, растворяют его в подходящем летучем растворителе (с температурой кипения около 60—80 °С) и заливают полученным раствором навеску носителя. Общий объем раствора должен быть достаточным для полного смачивания носителя: носитель должен быть покрыт слоем жидкой фазы. Полученную суспензию оставляют на ночь, приняв меры, чтобы растворитель не испарялся.

По окончании выдержки смесь медленно нагревают с помощью инфракрасной лампы, чтобы растворитель постепенно испарялся; при этом смесь периодически перемешивают стеклянной палочкой.

После того как твердый материал высохнет и станет сыпучим (не будет наблюдаться слипания частиц), его нагревают в сушильном шкафу до исчезновения запаха растворителя (но не менее 2 ч) при температуре примерно на 50 °С ниже максимальной рабочей температуры негодной жидкой фазы. Рекомендуется провести 30-минутное вакуумирование нагретой до температуры сушильного шкафа насадки с помощью центробежного водяного или масляного насоса.

Примечание При приготовлении насадки не рекомендуется использовать центробежный вакуумный испаритель, так как при вращении носитель может распыляться, а НЖФ может распределяться по поверхности недостаточно равномерно.

Литература Столяров Б В, Савинов И М, Витенберг А Г Руководство к практическим работам по газовой хроматографии — Л 1978, с 229

3. Фильтрационный метод приготовления насадки

Взвешивают необходимое количество предельно высушенного носителя и приготавливают раствор НЖФ. НЖФ, концентрацию которого рассчитывают по формуле

$$P' = P\phi$$

где P' — необходимая концентрация раствора, %; P — необходимая концентрация неподвижной фазы в насадке, %; ϕ — коэффициент, величина которого определяется по таблице, приведенной в следующем параграфе

В колбу с раствором высыпают носитель и полученную взвесь вакуумируют, чтобы удалить воздушные пузырьки из пор носителя. Далее твердую фазу отфильтровывают на бюхнеровской воронке или крупнопористом стеклянном фильтре и высушивают сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу. Количество нанесенной неподвижной фазы рассчитывают исходя из концентрации раствора этой фазы и объема удержанного раствора (разности между объемами раствора до и после фильтрования).

Литература. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977, с. 152.

4. Значения коэффициента φ , используемого для расчета концентрации исходного раствора при получении насадок фильтрационным методом

Носитель	Содержание НЖФ, %	
	1	10
Хромосорб Р	0,75	7,5
Хромосорб W	0,55	5,5
Хромосорб G	1,15	11,5
Хромосорб Т	1,50	15,0
Огнеупорный кирпич	0,75	7,5
Флуоропак 80	2,00	20,0

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 250.

5. Расчет количества растворителя, необходимого для нанесения неподвижной фазы. Необходимое количество растворителя рассчитывают по формуле

$$V = gZ$$

где V — необходимый объем растворителя, см³; g — масса носителя; Z — коэффициент, значения которого приведены ниже.

Носитель	Z	Объем растворителя, см ³ /20 г носителя
Хромосорб Р	1,5	30
Хромосорб W	2,0	40
Хромосорб G	0,5	10
Хромосорб Т	1,0	20
Огнеупорный кирпич	1,5	30
Флуоропак 80	0,8	16

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 249.

V. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ КОЛОНКА

1. *Геометрический объем колонки.* Рассчитывается как объем цилиндра.

$$V = \frac{\pi d_c^2}{4} L$$

где V — объем колонки; d_c — внутренний диаметр и L — длина колонки.

2. *Площадь поперечного сечения незаполненной колонки.* Рассчитывается как площадь круга.

$$S = \pi d_c^2 / 4$$

где S — площадь поперечного сечения и d_c — внутренний диаметр колонки.

3. *Плотность набивки колонки.* Рассчитывается по формуле

$$V_s = g/d$$

где V_s — плотность набивки; g — масса насадки (адсорбента или неподвижной жидкой фазы, нанесенной на твердый носитель) в колонке; V — геометрический объем колонки.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 104.

4. *Объем инертного носителя в колонке.* Рассчитывается по формуле

$$V_s = g/d$$

где V_s — объем носителя; g — масса засыпанного в колонку носителя; d — истинная плотность носителя.

Литература. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. — М.: Химия, 1964, с. 59.

5. *Коэффициент заполнения колонки.* Показывает, какая часть общего объема колонки занята газовой фазой; рассчитывается по формуле

$$\kappa = V_g/V$$

где κ — коэффициент заполнения (для незаполненной колонки $\kappa = 1$, для плотнозаполненной $\kappa = 0$); V_g — объем газовой фазы в колонке; V — геометрический объем колонки.

Примечание. В некоторых случаях объем удерживания несорбирующегося газа, который является мерой мертвого объема хроматографа, приближенно принимают равным мертвому объему колонки, т. е. объему содержащейся в ней газовой фазы. При проведении точных работ это различие необходимо учитывать.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 35.

6. *Объем газовой фазы в колонке.* Рассчитывается по формуле

$$V_g = V - (V_l + V_s)$$

где V_g — объем газовой фазы в колонке; V — объем незаполненной колонки; V_l — объем неподвижной жидкой фазы в колонке; V_s — объем инертного носителя в колонке.

Литература. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. — М.: Химия, 1964, с. 59.

7. *Объем неподвижной жидкой фазы в колонке.* Рассчитывается по формуле

$$V_l = g/\rho_l$$

где V_l — объем неподвижной жидкой фазы в колонке при температуре колонки; g — масса неподвижной жидкой фазы в колонке; ρ_l — плотность неподвижной фазы при температуре колонки.

Примечание. Определение ρ_l см. в разд. «Неподвижная жидкая фаза».

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 46.

8. *Площадь свободного поперечного сечения колонки* — площадь поперечного сечения колонки, не занятая частицами насадки. Рассчитывается по формуле

$$S' = S\kappa$$

где S' — площадь свободного поперечного сечения колонки; S — площадь геометрического поперечного сечения колонки; κ — коэффициент заполнения колонки.

Площадь свободного поперечного сечения колонки можно также рассчитывать по следующей формуле:

$$S' = S - (S_1 + S_s)$$

где S_1 — площадь поперечного сечения, занятого неподвижной жидкой фазой: $S_1 = V_1/L$, где V_1 — объем неподвижной жидкой фазы в колонке, а L — ее длина; S_s — площадь поперечного сечения колонки, занятая носителем: $S_s = V_s/L$, где V_s — объем носителя в колонке.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 35.

9. *Распределение неподвижной жидкой фазы на поверхности носителя (средняя толщина пленки).* Рассчитывается по формуле

$$d_f = g_1/g_s S\rho$$

где d_f — средняя толщина слоя неподвижной жидкой фазы, нанесенной на поверхность носителя; g_1 — масса неподвижной жидкой фазы; ρ — плотность неподвижной жидкой фазы; S — удельная поверхность носителя; g_s — масса носителя.

Примечание. Среднюю толщину пленки НЖФ можно определить из значения коэффициента C_1 в уравнении Ван-Деемтера.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 155.

10. *Правило Пернела (правило выбора среднего диаметра частиц носителя).* Эффективность колонки повышается, если выполняется следующее условие:

$$d_p \approx d_c/8$$

где d_p — средний диаметр зерна насадки; d_c — внутренний диаметр колонки.

Литература. Etre L. S. Practical gas chromatography. Perkin-Elmer, 1973, p. 2—19.

11. *Правило Гиддингса (правило заполнения спиральных колонок).*

$$D/d_c \geq d_c/d_p$$

где D — диаметр спирали колонки; d_c — внутренний диаметр колонки; d_p — средний диаметр частиц носителя.

Литература. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977, с. 80.

12. *Константа распределения — отношение концентраций хроматографируемого соединения в жидкой и в газовой фазах.* Определяется по формуле

$$K = V_N/V_1$$

где K — константа распределения; V_N — истинный объем удерживания*; V_1 — объем неподвижной жидкой фазы в колонке при температуре колонки.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 274.

13. *Коэффициент извлечения (коэффициент емкости колонки)* — отношение общего содержания соединения в неподвижной фазе к его содержанию в газовой фазе. Рассчитывается по формуле

$$k' = t'_R/t_0$$

где k' — коэффициент извлечения; t'_R — исправленное время удерживания; t_0 — время удерживания.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 16.

* Предполагается, что величина истинного объема удерживания определяется только растворением хроматографируемого соединения в неподвижной жидкой фазе, а его адсорбцией в данной системе можно пренебречь. — *Прим. ред.*

14. **Связывание объемов фаз в колонке (фазовое отношение, —** отношение объемов газовой и жидкой фаз в колонке. Рассчитывается по формуле

$$\beta = V_g/V_l$$

где β — отношение объемов фаз; V_g — объем газовой фазы в колонке; V_l — объем жидкой фазы в колонке.

Примечание. Для насадочных колонок фазовое отношение лежит в пределах от 3 до 35, а для капиллярных колонок — от 50 до 1500.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 17.

15. **Зависимость константы распределения от коэффициента емкости.** Определяется следующим выражением

$$K = \beta k$$

где k — константа распределения; k — коэффициент емкости (удерживания); β — фазовое отношение.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 45.

16. **Фазовое отношение для адсорбционных колонок.** Определяется следующим выражением

$$\beta = V_g/g$$

где β — фазовое отношение; V_g — объем газовой фазы в колонке; g — масса адсорбента в колонке.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 36.

17. **Фактор запаздывания.** Показывает, насколько медленнее движется через колонку данное соединение по сравнению с несорбируемым газом. Рассчитывается по формуле

$$R_1 = t_0/t_R = V_0/V_R^0$$

где R_1 — фактор запаздывания; t_R — время удерживания соединения; t_0 — время удерживания несорбируемого газа; V_R^0 — исправленный объем удерживания; V_0 — объем удерживания несорбируемого газа.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 76.

18. **Эффективность колонки (число теоретических тарелок).** Число теоретических тарелок для данной колонки рассчитывается по формуле

$$n = 16(l_R/a)^2 = 5,54(l_R/a_{0,5})^2$$

где n — число теоретических тарелок; l_R — расстояние от точки ввода пробы до максимума пика хроматографической зоны; a — ширина пика у основания (рис. V.1); $a_{0,5}$ — ширина пика на половине его высоты.

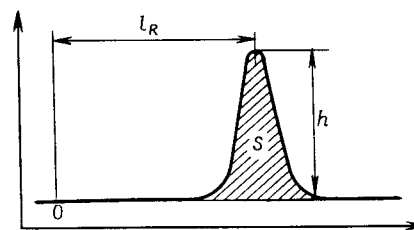


Рис. V.1. Расчет числа теоретических тарелок колонки по характеристикам пика.

Примечание. Эффективность колонки зависит от того, по пику какого соединения она рассчитывается. Приводя величину эффективности колонки, всегда необходимо сообщать, по пику какого соединения она рассчитана. Эффективность колонки определяется при выбранной постоянной температуре. Описанным способом определяется эффективность главным образом насадочных колонок.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 55.

19. **Число теоретических тарелок по Джеймсу и Мартину.** Рассчитывается по уравнению

$$n = 2\pi(hl_R/S)^2$$

где n — число теоретических тарелок; h — высота пика; l_R — расстояние удерживания; S — площадь пика (рис. V.2).

Примечание. Независимо от того, какая из формул, приведенных в пп. 18 и 19, используется для расчета, результат расчета должен быть одним и тем же.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 86.

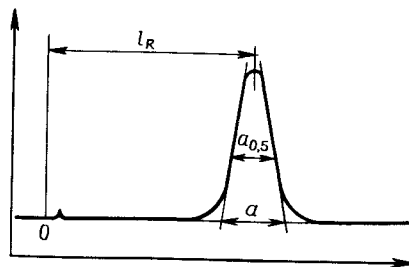


Рис. V.2. Расчет числа теоретических тарелок колонки по Джеймсу и Мартину.

20. Высота, эквивалентная теоретической тарелке. Также характеризует эффективность колонки и показывает, какая часть ее длины приходится на одну тарелку. Рассчитывается по формуле

$$H = L/n$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке; L — длина колонки; n — число теоретических тарелок в колонке.

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 31.

21. Число эффективных теоретических тарелок. Рассчитывается по формуле

$$N = 16(l'_R/a)^2 = 5,54(l'_R/a_{0,5})^2$$

где N — число эффективных теоретических тарелок; l'_R — исправленное расстояние удерживания; a — ширина пика у основания (см. рис. V.1); $a_{0,5}$ — ширина пика на половине его высоты.

Примечание. Расчет проводится так же, как указано в п. 18, но вместо расстояния от начала хроматограммы до максимума пика используется

расстояние от пика инертного газа до максимума пика соответствующего соединения.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 15.

22. Зависимость между числом теоретических тарелок и числом эффективных теоретических тарелок. Рассчитывается по формуле

$$N = n \left(\frac{k}{k+1} \right)^2; \quad n = N \left(\frac{k+1}{k} \right)^2$$

где N — число эффективных теоретических тарелок; n — число теоретических тарелок (см. п. 18); k — коэффициент емкости.

Примечание. Если коэффициент емкости $k \gg 1$, $n \approx N$. Это условие обычно выполняется для насадочных колонок, благодаря чему их эффективность можно оценивать числом теоретических тарелок. Эффективность капиллярных колонок оценивается числом эффективных теоретических тарелок.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 17.

23. Высота, эквивалентная эффективной теоретической тарелке. Рассчитывается по формуле

$$H_{\text{eff}} = L/N$$

где H_{eff} — высота, эквивалентная эффективной теоретической тарелке; L — длина колонки; N — число эффективных теоретических тарелок для данной колонки.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 15.

24. Расчет необходимой в каждом конкретном случае эффективности колонки. Необходимое число теоретических тарелок и необходимое число эффективных теоретических тарелок рассчитываются по формулам

$$n = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \left(\frac{k+1}{k} \right)^2$$

и

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2$$

где n — число необходимых теоретических тарелок (см. п. 18); R_s — величина разрешения; α — коэффициент разделения; k — коэффициент емкости; N — число эффективных теоретических тарелок.

Примечание. В газовой хроматографии коэффициент емкости обычно имеет высокое значение (выше 30—50), поэтому отношение $(k + 1)/k \approx 1$, а следовательно, $n \approx N$. Однако если значение k мало, $n > N$.

Значение k определяется для второго из двух разделяемых соединений.

Необходимую эффективность колонки определяют по одной из приведенных выше формул после того, как предварительно на колонке с выбранной неподвижной фазой установлена величина α . Найденное значение α подставляют в соответствующее выражение вместе с требуемой величиной разрешения*.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 56.

* Поскольку в настоящее время в хроматографической практике используется в основном в качестве величин удерживания не относительное время удерживания (α), а индекс удерживания Ковача (I), приведем уравнение для определения необходимого числа теоретических тарелок, в котором определяющими величинами служат индексы удерживания:

$$N = 16R_s^2 \left[\frac{10^4 \log^2 e}{b_z^2 (\Delta I)} = \frac{10^2 \log e}{b_z (\Delta I)} \right]$$

где N — число эффективных теоретических тарелок; $b_z = \log (t'_{z+1}/t'_z)$, где t'_{z+1} и t'_z — исправленные времена удерживания двух членов гомологического ряда стандартов, у которых число углеродных атомов равно $z + 1$ и z соответственно $\Delta I = I_2 - I_1$; e — основание натуральных логарифмов [см.: Berezkin V. G., Retunsky V. N. J. Chromatogr., **330**, 71 (1985)]. — *Прим. ред.*

25. Число теоретических тарелок, соответствующее различным значениям коэффициента разделения при величине разрешения, равной единице

a	n				
	k' = 1000	k' = 500	k' = 100	k' = 50	k' = 10
1,005	647 708	649 000	659 409	672 531	782 163
1,01	163 542	163 868	166 397	169 810	197 491
1,02	41 699	41 782	42 452	43 297	50 355
1,04	10 837	10 859	11 033	11 253	13 087
1,06	5 004	5 014	5 094	5 195	6 042
1,08	2 922	2 928	2 975	3 034	3 528
1,12	1 396	1 399	1 422	1 450	1 686
1,15	942	944	959	978	1 138
1,20	577	578	587	599	697
1,25	400	402	408	416	484
1,30	301	302	306	312	363

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 57.

26. Зависимость скорости перемещения зоны от параметров колонки.

а) Колонка с неподвижной жидкой фазой на носителе (газо-жидкостная хроматография):

$$\bar{U}_c = \bar{U} / (V_g + K V_1)$$

где U_c — средняя скорость перемещения зоны; $\bar{U}$ — средняя линейная скорость газа-носителя; V_g — объем газовой фазы в колонке; V_1 — объем неподвижной жидкой фазы в колонке при температуре колонки; K — константа распределения.

б) Колонка с адсорбентом (газоадсорбционная хроматография):

$$\bar{U}_s = \bar{U} / (V_g + \Gamma V_a)$$

где V_a — объем адсорбента в колонке; Γ — истинный коэффициент Генри. Остальные обозначения те же, что и в предыдущем пункте.

Литература Вяхирев Д. А., Шушнова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии — М. Высшая школа, 1975, с. 39

27. *Ширина зоны в колонке.* Рассчитывается по формуле

$$a_c = 4 \sqrt{D_g \kappa L / \bar{U}}$$

где a_c — ширина зоны в колонке; κ — коэффициент заполнения; D_g — коэффициент молекулярной диффузии в газовой фазе; L — длина колонки или длина пути, пройденного зоной; $\bar{U}$ — средняя линейная скорость газа-носителя.

Литература Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения — М. Химия, 1976, с. 46

28. *Минимальная длина колонки, необходимая для данного разделения.* Рассчитывается по формуле

$$L_{\min} = (8R_s^2/K_c^2)H$$

где $L_{\min}$ — минимальная длина колонки; R_s — величина разрешения; K_c — коэффициент селективности; H — высота, эквивалентная теоретической тарелке.

При $R_s = 1$ (полное разрешение) $L_{\min} = 8H/K_c^2$.

Литература Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения — М. Химия, 1976, с. 55

29. *Номограмма Глюкауфа для определения необходимой для достижения требуемого разделения эффективности.* На рис. V.3 представлена номограмма Глюкауфа. Расчет проводят следующим образом.

Находят фактор SF , который представляет собой отношение исправленных объемов удерживания двух неполностью разделенных пиков хроматограммы: $SF = V_{R2}^0 / V_{R1}^0$; разделяют пики перпендикуляром, опущенным из минимума между ними к нулевой линии (рис. V.4); определяют площадь каждого пика в виде доли суммарной площади двух неполностью разрешенных пиков: $S_1 = S_1 / (S_1 + S_2)$ и

$S_{II} = S_2 / (S_1 + S_2)$; задают допустимую долю примеси η (один из пиков, т. е. одно из соединений, рассматривается как примесь) и определяют величину члена $\eta(S_1^2 + S_{II}^2) / 2S_1 S_{II}$; от абсциссы номограммы с соответствующим

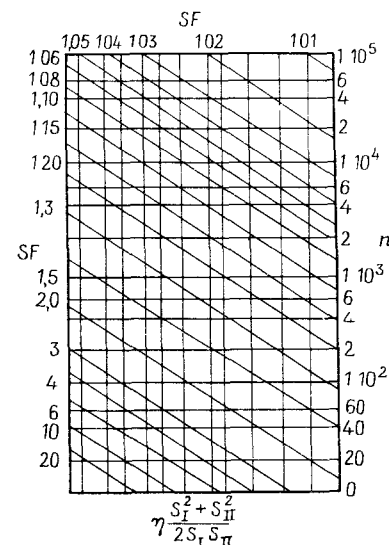


Рис. V.3 Номограмма Глюкауфа

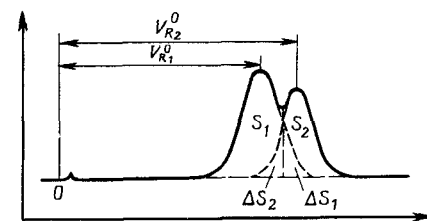


Рис. V.4 Графическое изображение величин, необходимых для расчета номограммы Глюкауфа

шим значением этого члена восстанавливают перпендикуляр до пересечения с диагональной линией, отвечающей соответствующему значению SF ; ордината точки пересечения

(считывается справа) дает необходимое число теоретических тарелок.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 106.

30. *Максимальная концентрация соединения в зоне выхода из колонки (концентрация в максимуме пика).* Определяется по формуле

$$C_{\max} = \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \frac{g}{V_R^0}$$

где $C_{\max}$ — максимальная концентрация соединения в зоне выхода из колонки; n — число теоретических тарелок; V_R^0 — исправленный объем удерживания; g — масса соединения.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 83.

31. *Общие условия кондиционирования колонок.* После того как колонка заполнена, ее нагревают при температуре на 20—30 °С выше максимальной рабочей температуры, пропуская через нее поток газа-носителя. Во время кондиционирования колонки детектор к ней не присоединяют, чтобы избежать его загрязнения. Длительность кондиционирования составляет от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от свойств неподвижной жидкой фазы. Критерием завершения кондиционирования является отсутствие фона после включения на рабочий режим.

Литература. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977, с. 185.

32. *Длительность хроматографического разделения.* Определяется по формуле

$$t_R = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) \frac{(k + 1)^3}{k^2} \frac{H}{\bar{U}}$$

где t_R — время удерживания; R_s — величина разрешения; α — коэффициент разделения; k — коэффициент емкости;

$\bar{U}$ — средняя линейная скорость газа-носителя; H — высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Примечание. Время удерживания, высоту, эквивалентную теоретической тарелке, и коэффициент емкости рассчитывают для второго из двух пиков.

Литература. Eitner L. S. Practical gas chromatography, Perkin-Elmer, 1973, p. 2—5.

33. *Проницаемость колонки.* Рассчитывается по формуле

$$K = \frac{2F_c P_0 L \eta}{S(P_1^2 - P_0^2)}$$

где K — проницаемость колонки; F_c — объемная скорость при температуре колонки; P_0 — давление на выходе из колонки; L — длина колонки; η — динамическая вязкость газовой фазы в колонке; S — площадь поперечного сечения колонки; P_1 — давление на входе в колонку.

Литература. Кейлеманс А. Хроматография газов. — М.: ИЛ, 1959, с. 203.

VI. ДЕТЕКТОРЫ

1. Пределы обнаружения ряда детекторов, используемых в газовой хроматографии, и пределы обнаружения, достигаемые при применении химических и инструментальных методов

Метод анализа и способ обнаружения	Приблизительный предел обнаружения, г	Анализируемые соединения
<i>Газовая хроматография</i>		
Пламенно-ионизационный детектор	10^{-10}	Органические соединения
Детектор электронного захвата	10^{-12}	Галогенопроизводные, карбонильные соединения, ди- и трисульфиды, нитрилы
Пламенно-фотометрический детектор	10^{-9} (S) 10^{-11} (P)	Фосфор- и серусодержащие соединения
<i>Химические методы</i>		
Пиролитические	10^{-9}	Определение функциональных групп
Химические реакции	10^{-6}	Классические методы анализа функциональных групп
Электрохимические	10^{-8}	Сера, азот; галогенопроизводные
<i>Инструментальные методы</i>		
ИК-спектроскопия с решеткой	10^{-6}	Определение функциональных групп
с интерферометром	10^{-7}	Определение функциональных групп
УФ-спектроскопия	До 10^{-10}	Ароматические соединения, карбонильные соединения

Метод анализа и способ обнаружения	Приблизительный предел обнаружения, г	Анализируемые соединения
Ядерный магнитный резонанс	10^{-5}	Очень удобен для функционального анализа, а в ряде случаев для определения молекулярной массы (ММ)
<i>Масс-спектрометрия</i>		
обычный ввод пробы	10^{-7}	Очень удобен для полного идентифицирования, определения ММ, структуры и для функционального анализа. Позволяет идентифицировать любые соединения
ГХ/МС	10^{-11}	
многократное детектирование ионов	10^{-12}	

Литература. McFadden W. Techniques of combined gas chromatography/mass spectrometry, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, p. 4.

2. Величина сигнала детектора. Рассчитывается по формуле

$$E = \varphi C \alpha_s^n$$

где E — величина сигнала детектора; φ — коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность детектора; C — концентрация; α_s — скорость газа-носителя (при $n = 1$ для потокового детектора, $n = 0$ для концентрационного детектора; $n \neq 1$ для смешанного детектора).

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 242.

3. Концентрация анализируемого компонента пробы в детекторе. Определяется по формуле

$$C_v = 100 \frac{v}{v_p}; \quad v_p = \frac{w'_p C_i F_c}{60}; \quad v = \frac{22414 m T_c}{M 273}$$

где C_v — концентрация, %; v — объем паров пробы с поправкой на соответствующую температуру (для данного пика), мл; v_p — общий объем газовой фазы, отвечающий

пику; w'_p — ширина пика на половине его высоты; C_r — скорость протягивания диаграммной ленты; F_c — объемная скорость газа-носителя при температуре колонки; m — масса пробы, отвечающая пику; T_c — температура колонки; N — молекулярная масса пробы.

Литература. Ettre L. S. Practical gas chromatography. Perkin-Elmer, 1973, p. 4—10.

4. *Чувствительность детектора по плотности (плотномер).* Рассчитывается по формуле

$$S_d = ABCD/EF$$

где A — площадь пика; B — скорость газа в измерительной линии; C — обратная величина скорости протягивания диаграммной ленты; D — чувствительность записывающего прибора (самописца); E — объем газообразной пробы; F — разность молекулярных масс анализируемого соединения и газа-носителя.

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 105.

5. *Величина сигнала катарометра.* Рассчитывается по формуле

$$u_{0,\max} = \left[\frac{\ln(r_c/r_f)}{2\pi l_f} \right] \left[\frac{\alpha u_1 R_0 i_1^2}{4J} \right] \left[x \left(\frac{1}{\lambda_s} - \frac{1}{\lambda_g} \right) \right]$$

где u_0 — величина сигнала; r_c — радиус ячейки; r_f — радиус нити; l_f — длина чувствительного элемента (нити); u_1 — напряжение рабочей ячейки; α — термический коэффициент сопротивления; R_0 — сопротивление чувствительного элемента при температуре T_0 ; i_1 — сила тока чувствительного элемента; J — постоянная Джоуля; x — мольная доля анализируемого соединения в газе-носителе; λ_g — теплопроводность газа-носителя; λ_s — теплопроводность анализируемого соединения.

Литература. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974, с. 76.

6. *Величина сигнала термисторного детектора.* Рассчитывается по формуле

$$u_{\max} = \left[\frac{r_c - r_t}{4\pi r_c r_t} \right] \left[\frac{u_1 R_0 i_1^2 \beta \exp \{ \beta(1/T - 1/T_0) \}}{4JT^2} \right] \left[x \left(\frac{1}{\lambda_s} - \frac{1}{\lambda_t} \right) \right]$$

где r_t — радиус термистора; β — константа термисторного детектора. Остальные обозначения те же, что и в п. 5.

Литература. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974, с. 82.

7. *Постоянная времени катарометра* — время, за которое концентрация становится равной 0,632 максимальной концентрации C_0 на входе в диффузионный канал. Определяется из уравнения

$$C_M = C_0(F_d/v_d)\tau$$

где τ — постоянная времени: $\tau = 0,632v_d/F_d$; C_M — измеряемая концентрация; F_d — скорость потока; v_d — объем ячейки.

По этим формулам рассчитывается постоянная времени катарометров диффузионного типа. Для оценки характеристик катарометров любого типа (диффузионных, проточных и др.) рекомендуется использовать величину τ/σ , где σ — стандартное отклонение (см. разд. VIII, п. 3). Рекомендуется, чтобы стандартное отклонение было меньше 0,2.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 232.

8. *Чувствительность катарометра.* Рассчитывается по формуле

$$\omega = \theta I^2 R \frac{\lambda_g - \lambda_s}{\lambda_g} (T_f - T_b)$$

где ω — чувствительность катарометра; θ — константа, зависящая от геометрии ячейки; I — сила тока; R — сопротивление нити; λ_g — теплопроводность газа-носителя; λ_s — теплопроводность исследуемого соединения; T_f — температура нити; T_b — температура стенки катарометра.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 152.

9. Чувствительность концентрационного и потокового детекторов.

а) Чувствительность концентрационного детектора рассчитывается по формуле

$$\omega_c = SF\omega_s n/mq$$

где S — площадь пика; F — скорость газа-носителя; m — количество введенной пробы; q — скорость диаграммной ленты; ω_s — чувствительность регистратора; n — множитель, равный отношению электрической чувствительности к максимальной чувствительности блока.

б) Чувствительность потокового детектора рассчитывается по формуле

$$\omega_p = S\omega_s n/mq$$

При проведении измерений дозируется строго определенное количество соединения (чаще всего пропана); дозировка осуществляется при помощи крана-дозатора (см. п. 15).

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 131.

10. Пороговая чувствительность детектора. Рассчитывается по формуле

$$A = 2\delta/\omega$$

где A — минимальная определяемая концентрация (мг/мл), которой соответствует сигнал ω , величина последнего должна вдвое превышать амплитуду шума; δ — амплитуда шума; ω — чувствительность детектора.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 167.

11. Предел обнаружения (минимальное определяемое количество). Рассчитывается по формуле

$$\omega_0 = 2(V_R/N^{1/2})A$$

где ω_0 — минимальное определяемое количество вещества; V_R — объем удерживания вещества при температуре колонки; N — число теоретических тарелок; A — пороговая чувствительность детектора.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 322.

12. Дрейф нулевой линии. Рассчитывается по формуле

$$D = (M/Nt)100$$

где D — дрейф нулевой линии (%), ориентировочная норма — не более 10%/ч (рис. VI.1); N — максимальный диапазон самописца; M — смещение нулевой линии; t — время проведения эксперимента.

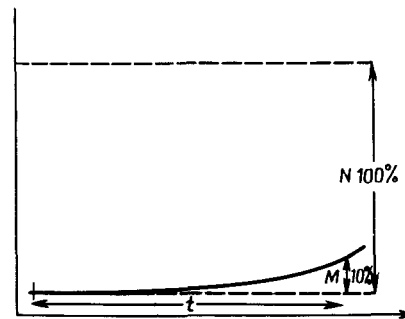


Рис. VI.1. Дрейф нулевой линии.

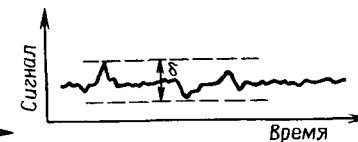


Рис. VI.2. Амплитуда шумов.

13. Уровень флуктуационных шумов. Рассчитывается по формуле

$$\Phi = (\delta/N)100$$

где Φ — уровень флуктуационных шумов, %; δ — амплитуда шума (рис. VI.2); N — полная ширина шкалы.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 205.

14. Линейный диапазон детектора — отношение максимальной концентрации к минимальной ($C_{\max}/C_{\min}$) в том интервале, в котором соблюдается пропорциональность между сигналом и объемом пробы (рис. VI.3).

Методика расчета:

$$C = 10^{-3}(V/F)$$

где F — скорость газа-носителя; V — диффузионный поток: $V = k/L$;

$$k = \frac{2,3DMSP}{RT} \ln [P/(P - p_1)];$$

k — коэффициент; L — см. рис. VI.4; D — коэффициент диффузии; S — площадь поперечного сечения капилляра;

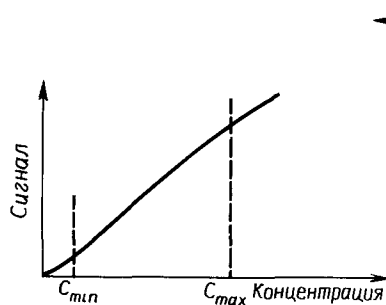


Рис. VI.3. Зависимость сигнала детектора от концентрации.

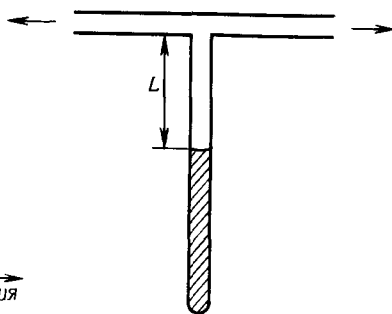


Рис. VI.4. Капиллярный генератор паров с понижающейся концентрацией в газовом потоке.

T — температура; M — молекулярная масса анализируемого соединения; P — давление на входе в трубку; R — газовая постоянная; p_1 — парциальное давление паров жидкости при данной температуре.

Время установления стационарного диффузионного потока определяется неравенством

$$t > L^2/2D$$

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии — М.: Высшая школа, 1974, с. 176.

15. Пересчет единиц измерения пороговой чувствительности детекторов. а. Формулы для пересчета

Измеряемая величина	Количество анализируемого соединения					Концентрация анализируемого соединения в газе-носителе			Концентрация компонента в пробе	
Единицы измерения	г	моль	мл	г/с	моль/с	мг/мл	масс. %	мгк/мл	нг/мл	об. %
Обозначение	G	g	V_s	G_j	g_j	C	$C, \%$	$C, \text{мкг/мл}$	$C, \text{нг/мл}$	$C, \text{об. \%}$
Формулы для пересчета	G	$\frac{G}{M_s}$	$\frac{G}{\gamma_s}$	$\frac{G}{t_p}$	$\frac{G}{M_a t_p}$	$\frac{G \cdot 10^3}{W_{t_p}}$	$\frac{G \cdot 10^2}{W_{t_p} \gamma_g}$	$\frac{G \cdot 10^6}{W_{t_p} \gamma_g}$	$\frac{G \cdot 10^9}{W_{t_p} \gamma_g}$	$\frac{G \cdot 10^2}{\gamma_s V_p}$

16. Пороговая чувствительность некоторых типов детекторов для благородных газов

Газ	Детекторы		
	по теплопроводности (плотномер), моль	прямой ионизации, г/с	гелиевый ионизационный, мкг/мл
H_2	$10^{-6}—10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-11}$	0,02
O_2	10^{-8}	$(3—5) \cdot 10^{-10}$	0,003
CO_2	$10^{-6}—10^{-8}$	$(3—5) \cdot 10^{-10}$	0,0008
CO	$10^{-6}—10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$	0,003
CH_4	$10^{-6}—10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-11}$	0,0035
N_2	$10^{-6}—10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-10}$	0,015
He	$10^{-6}—10^{-8}$	—	—

Литература. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии — М.: Наука, 1974, с. 176.

15. Пересчет единиц измерения пороговой чувствительности детекторов

б. Пример пересчета пороговой чувствительности детекторов при определении *н-гептана*

$M_s = 100$ (*н-гептан*), $\gamma_s = 0,7$ г/мл — отн. масса *н-гептана*, $t_p = 10$ с — ширина пика при основании,
 $W = 1$ мл/с — объемная скорость газа-носителя, $\gamma_g = 1,10$ г/мл (азот) — отн. масса газа-носителя,
 $V_p = 10$ мкл — объем пробы

Специальное обозначение	г	моль	мл	г/с	моль/с	мг/мл	масс %	мкг/мл	нг/мл	об. % (в пробе)
—	10^{-5}	10^{-7}	$1,4 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	10^{-8}	10^{-3}	0,1	10^3	10^6	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Микрограмм	10^{-6}	10^{-8}	$1,4 \cdot 10^{-6}$	10^{-7}	10^{-9}	10^{-4}	10^{-2}	10^2	10^5	$1,4 \cdot 10^{-2}$
—	10^{-7}	10^{-9}	$1,4 \cdot 10^{-7}$	10^{-8}	10^{-10}	10^{-5}	10^{-3}	10	10^4	$1,4 \cdot 10^{-3}$
—	10^{-8}	10^{-10}	$1,4 \cdot 10^{-8}$	10^{-9}	10^{-11}	10^{-6}	10^{-4}	1,0	10^3	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Нанограмм	10^{-9}	10^{-11}	$1,4 \cdot 10^{-9}$	10^{-10}	10^{-12}	10^{-7}	10^{-5}	0,1	10^2	$1,4 \cdot 10^{-5}$
—	10^{-10}	10^{-12}	$1,4 \cdot 10^{-10}$	10^{-11}	10^{-13}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-2}	10	$1,4 \cdot 10^{-6}$
—	10^{-11}	10^{-13}	$1,4 \cdot 10^{-11}$	10^{-12}	10^{-14}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-3}	1,1	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Пикограмм	10^{-12}	10^{-14}	$1,4 \cdot 10^{-12}$	10^{-13}	10^{-15}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-4}	0,1	$1,4 \cdot 10^{-8}$

Литература. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974, с. 26.

17. Характеристики ряда детекторов, используемых в газовой хроматографии

Детектор	Область	Селективность	Газ-носитель	Линейный диапазон	Чувствительность, г
По теплопроводности	Соединения различных классов	Неселективен	He, N ₂	10^4	10^{-6} — 10^{-7}
По теплопроводности (микро)	То же	”	He, N ₂	10^4	10^{-7} — 10^{-9}
Пламенно-ионизационный	Органические соединения	”	He, N ₂ , N ₂	10^6 — 10^7	10^{-10}
Электронного захвата	Галоген- и кислородсодержащие соединения	Высокоселективен	Ar, N ₂ + 10% CH ₄	10 — 10^2	10^{-12} — 10^{-13}
Ультразвуковой (акустический)	Пары соединений различных классов	Неселективен	N ₂ , He, Ar (очень чистые)	10^6	10^{-9} — 10^{-10}
Гелиевый ионизационный	То же	”	He	10^3 — 10^4	10^{-11} — 10^{-12}
Пламенно-фотометрический	Серу- и фосфорсодержащие соединения	10^3 и выше	He, N ₂	$5 \cdot 10^2$ S; 10^3 Р в двойной логарифмической шкале	10^{-11}

По электропроводности	Хлор- и азотсодержащие соединения	10^5	He, N ₂	10^2	$5 \cdot 10^{-10}$
Реакционный кулонометрический	Органические соединения (предпочтительно негалогенированные)	Неселективен	He, N ₂	10^4	10^{-9}
Микрокулонометрический	Хлор-, серу- и азотсодержащие соединения	?	He, N ₂	10^3	10^{-9}
Термоионный	Фосфор-, серу- и азотсодержащие соединения	10^2 — 10^4	He, N ₂	10^3	10^{-12}
Плотномер	Соединения различных классов	Неселективен	CO ₂ , Ar, He, N ₂	10^5	10^{-8}
Поперечного сечения	То же	”	H ₂	10^5	10^{-8}
Аргоновый ионизационный	” ”	”	Ar	10^5	10^{-11}
Каталитически-ионизационный	” ”	Наиболее сильный сигнал дают сильноразветвленные соединения	H ₂ , He	10^2 — 10^3	10^{-8} — 10^{-9}

Разрядный	” ”	Неселективен	He, Ar	10^2 — 10^4	10^{-10} — 10^{-12}
Пламенно-эмиссионный	” ”	Селективен к спектроскопически чувствительным химическим группам	He, N ₂	—	10^{-6}
Пьезоэлектрический сорбционный	” ”	Зависит от природы соединения, покрывающего пьезокристалл	H ₂ , He, N ₂	Неизвестен	10^{-5} — 10^{-6}
По диэлектрической проницаемости	Благородные газы	Неселективен	H ₂ , He, N ₂	”	10^{-8} — 10^{-9}

Литература. David D. J. Gas chromatographic detectors. — London, Sydney, Toronto: Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1974, p. 4.

18. Массовые коэффициенты для пламенно-ионизационного детектора (бензол принят за 1,00)

Соединение	Коэффициент	Соединение	Коэффициент
<i>n</i> -Парафины			
Метан	1,23	C ₈	1,23
Этан	1,15	C ₉	1,21
Пропан	1,13	C ₁₀	1,20
Бутан	1,11	Ароматические	
Пентан	1,11	углеводороды	
Гексан	1,11	Бензол	1,00
Гептан	1,10	Толуол	1,01
Октан	1,10	Этилбензол	1,02
Нонан	1,09	Ксилолы	1,02
Декан	1,09	C ₃	1,03
<i>изо</i> -Парафины		C ₄	1,03
C ₄	1,11	C ₅	1,03
C ₅	1,11	Спирты (первичные,	
C ₆	1,10	вторичные, третичные)	
C ₇	1,10	Метиловый	2,46
C ₈	1,10	Этиловый	1,76
C ₉	1,09	C ₃	1,55
C ₁₀	1,09	C ₄	1,42
Олефины с одной		C ₅	1,35
двойной связью		C ₆	1,30
C ₂	1,08	C ₇	1,37
C ₃	1,08	C ₈	1,25
C ₁₀	1,08	C ₉	1,23
Олефины с двумя		Сложные эфиры	
двойными связями		(<i>n</i> - и <i>изо</i> -)	
C ₃	1,02	C ₂	2,30
C ₄	1,04	C ₃	1,90
C ₅	1,05	C ₄	1,69
C ₆	1,05	C ₅	1,57
C ₇	1,05	C ₆	1,47
C ₈	1,06	C ₇	1,43
C ₉	1,06	C ₈	1,39
C ₁₀	1,06	C ₉	1,35

Соединение	Коэффициент	Соединение	Коэффициент
Нафтенy		C ₁₀	1,32
Циклопентан	1,08	Простые эфиры	
Метилциклопентан	1,08	(<i>n</i> - и <i>изо</i> -; несим-	
Циклогексан	1,08	метричные и сим-	
Метилциклогексан	1,08	метричные)	
Различные изомеры	1,08	C ₂	1,77
Кетоны (<i>n</i> - и <i>изо</i> -;		C ₃	1,54
несимметричные и		C ₄	1,42
симметричные)		C ₅	1,35
C ₃	1,48	C ₆	1,31
C ₄	1,38	C ₇	1,27
C ₅	1,32	C ₈	1,25
C ₆	1,28	C ₉	1,23
C ₇	1,25	C ₁₀	1,21

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 137.

19. Мольные поправочные коэффициенты углеводородов C₁—C₁₆ и легких газов (по отношению к *n*-бутану) для катарометра

Соединение	Поправочный коэффициент для газа-носителя		
	водорода	гелия	азота
Водород	—	58,6; 55,6	—
Гелий	2,22	—	—
Азот	1,764	2,02	—
Кислород	1,955	2,12	—
Оксид углерода	1,874	1,77	—
Диоксид углерода	1,548	2,02	—
Сероводород	—	4,48	—
Метан	2,031; 2,27	2,36; 1,82 ^a	—
Ацетилен	1,725; 2,09	—	—
Этилен	1,523	1,77; 1,45 ^a	5,0
Этан	1,436; 1,45	1,66; 1,6663	5,3

VI. Детекторы

Соединение	Коэффициент	Соединение	Коэффициент
Пропандиен	1,295	—	—
Циклопропан	1,225	1,33a	—
Метилацетилен	1,265	—	—
Пропилен	1,236; 1,37	1,35; 1,32 ^a	1,43
Пропан	1,169; 1,23	1,31; 1,284	1,50
Изобутан	1,03; 1,12	1,03	1,03
Изобутен	1,044; 1,02	1,03	0,91
Бутен-1	1,032; 1,14	1,05	0,91
Бутадиен-1,4	1,085	1,06	—
Бутадиен-1,2	1,047	—	—
n-Бутан	1,00	1,00	1,00
транс-Бутен-2	1,021	1,00	0,83
цис-Бутен-2	1,021	0,98	0,83
Этилацетилен	1,074	—	—
Неопентан	0,922	0,85	—
3-Метилбутен-1	—	0,86	—
Изотентан	0,915	0,83; 0,79 ^a	0,78
Пентен-1	0,911	0,86	0,76
2-Метилбутен-1	—	0,86	0,76
n-Пентан	0,888	0,80; 0,825; 0,78 ^a	0,76
транс-Пентен-2	0,911	0,81	0,76
цис-Пентен-2	0,911	0,86	0,76
2-Метилбутен-2	—	0,88 ^b	0,76
Циклопентан	—	0,87; 0,81 ^b	—
Пентадиен-1,4	—	0,81	—
Циклопентен	—	0,87 ^b	—
Изопрен	0,977	—	—
n-Гексан	0,809	0,70; 0,57	—

^a Определено в интервале температур $-4-0^{\circ}\text{C}$.

^b Определено при 52°C .

Литература. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974, с. 207

VII. ПРОБЫ И ИХ ВВОД

1. Допустимый объем пареообразной пробы. Рассчитывается по формуле

$$V_s = (12x/n)^{1/2} V_R$$

где V_s — допустимый объем пробы в пареообразном состоянии; n — число теоретических тарелок в колонке; V_R — объем удерживания, приведенный к температуре колонки; $x = (\sigma_s/\sigma)^2$, где σ — стандартное отклонение при нулевой пробе; σ_s — стандартное отклонение при объеме пробы, равном V_s .

Если принять, что $(12x)^{1/2} = C$, то при $x = 0,02$ $C = 0,5$, а при $x = 0,3 \cdot 10^{-4}$ $C = 0,02$.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 195.

2. Допустимый объем колонки, занятый пробой. Рассчитывается по формуле

$$V_0 = \frac{\pi d^2}{4} L \frac{\chi}{100}$$

где V_0 — допустимый объем колонки, занятый пробой; d — внутренний диаметр и L — длина колонки; χ — допустимый объем участка колонки, занятого в начальный момент.

Примечание Величина χ зависит от числа теоретических тарелок колонки n :

n	4	100	400	10 000
χ , %	25	5	2,5	0,5

Допустимый объем парообразной пробы можно определить из равенства $V_s = V_0 \Gamma_0$, где Γ_0 — общий коэффициент Генри; допустимый объем жидкой пробы должен быть в 200—300 раз меньше.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 120.

3. Максимальный объем парообразной пробы. Рассчитывается по формуле

$$v_s = \varepsilon (V_R / \sqrt{n})$$

где v_s — максимальный объем парообразной пробы; n — число теоретических тарелок; V_R — исправленный объем удерживания; ε — константа ($\varepsilon = 0,5$ для газообразных соединений и $\varepsilon = 0,02$ для паров соединений).

Литература. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. — М.: Наука, 1966, с. 39.

4. Концентрация компонента пробы в детекторе. Рассчитывается по формуле

$$C_v = 100(v/v_p)$$

где C_v — концентрация компонента; v_p — общий объем газа, отвечающий соответствующему пику; v — объем паров компонента, соответствующего пику, пересчитанный на температуру колонки:

$$v = 22414 m T_c / M \cdot 273$$

где m — масса соединения, соответствующего пику; M — молекулярная масса; T_c — температура колонки;

$$v_p = \omega_h c_2 F_c / 60$$

где F_c — объемная скорость с поправкой на температуру колонки; c_2 — скорость перемещения диаграммной ленты; ω_h — ширина пика на половине его высоты.

Литература. Ettre L. S. Practical Gas Chromatography. — Perkin-Elmer, 1973, p. 4—10.

5. Максимальная величина пробы. Рассчитывается по формуле*

$$q_{\max} \approx 0,5 \sqrt{n} (v_g + K v_l)$$

где $q_{\max}$ — максимальная величина пробы; n — число теоретических тарелок; v_g — объем газовой фазы, соответствующий одной тарелке; v_l — объем жидкой фазы, соответствующий одной тарелке; K — константа распределения. Максимальный объем парообразной пробы определяется следующим условием:

$$v_{\max} \ll V_R / \sqrt{n}$$

где V_R — объем удерживания.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 70.

6. Приготовление газовой смеси заданной концентрации. (рис. VII.1). Для однокомпонентной смеси концентрация компонента i рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{\Delta P_i}{B + \Delta P_i} k_i$$

где C_i — концентрация введенного в газометр компонента, об. %; B — барометрическое давление; ΔP_i — увеличение давления вследствие ввода компонента i ; k_i — концентрация компонента i в газе, использованном для приготовления смеси; для чистого газа $k_i = 100\%$.

Для многокомпонентной смеси

$$C_i = \frac{\Delta P_i}{B + \sum \Delta P_i} k_i$$

* Величина анализируемой пробы определяется конкретной решаемой задачей. Для оценки снижения эффективности колонки полезным является следующее уравнение:

$$H^2 = H_0^2 + \lambda V_s$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке, при объеме анализируемой пробы V_s ; λ — параметр; H_0 — высота, эквивалентная теоретической тарелке, при «нулевом» объеме анализируемой пробы [см.: Березкин В. Г., Горшунов О. Л. Журн. физ. хим., 42, 2587 (1968)]. — Прим. ред.

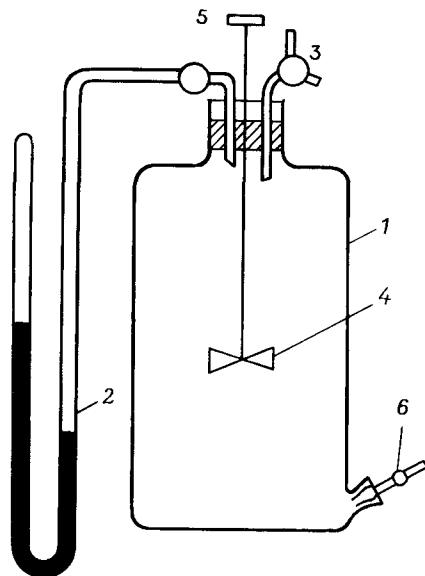


Рис. VII.1. Схема прибора для получения газовой смеси с известной концентрацией.

1 — газометр; 2 — манометр; 3 — трехходовой кран; 4 — мешалка; 5, 6 — одноходовые краны.

Литература. Авдеева А. А. Хроматография в энергетике. — М.: Энергия, 1980, с. 90.

7. Калибровка газовой бюретки. Объем газовой бюретки рассчитывается по формуле

$$V = S_1 V' / (S_1 - S_2)$$

где V — объем бюретки; S_1 и S_2 — площади пиков, полученных соответственно при дозировании с пустой бюреткой и после помещения проволоки объемом V' ($V' \geq 15\% V$).

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 106.

VIII. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ПИК

1. Симметричность хроматографического пика (критерий Эттре). Для пиков с гауссовой симметрией должно выполняться условие

$$a = 1,698 a_{0,5}$$

где a — ширина пика на нулевой линии между точками ее пересечения с касательными к сторонам пика; $a_{0,5}$ — ширина пика на половине его высоты.

Примечание. Симметричными принято считать такие пики, для которых отношение $a/a_{0,5}$ находится в интервале 1,67—1,73.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 184.

2. Степень асимметричности пика. Оценивается с помощью коэффициента асимметричности, который рассчитывается по формуле

$$F_{as} = AB/BC$$

где AB — ширина фронтального участка пика на уровне 0,1 его высоты; BC — ширина тылового участка пика на уровне 0,1 его высоты (рис. VIII.1).

Примечание. Для симметричных пиков $F_{as} = 1$.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 35.

3. Форма хроматографической кривой. Хроматографическую кривую, имеющую форму симметричного пика, можно с достаточно хорошим приближением описать уравнением Гаусса

$$y = h e^{-x^2/2\sigma^2}$$

где x — абсцисса данной точки кривой; y — ордината этой точки; h — высота пика, отвечающая максимальной концентрации компонента в зоне, которая движется через колонку; σ — стандартное отклонение, которое отвечает ширине пика на высоте $0,882h$.

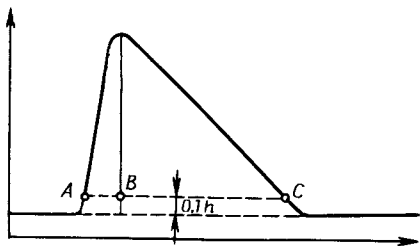


Рис. VIП.1. Оценка асимметрии пика.

Точки перегиба функции соответствуют $0,607h$, а касательные к сторонам пика в точках перегиба пересекаются на высоте $h' = 1,213h$.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 5.

4. Ширина хроматографического пика на различной высоте, выраженная в единицах стандартного отклонения

Высота, на которой измеряется ширина пика, в виде доли максимальной высоты	Ширина
0,000 (при основании между касательными)	4σ
0,324	3σ
0,500	$2,36\sigma$
0,607	2σ
0,882	σ

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 43.

5. Зависимость ширины пика от времени удерживания. Определяется следующим выражением:

$$a_{0,607} = \frac{2}{\sqrt{n}} t_R$$

где $a_{0,607}$ — ширина пика на $0,607$ его высоты; t_R — время удерживания данного компонента; n — эффективность колонки, выраженная числом теоретических тарелок.

Примечание. В практической работе для пиков данной хроматограммы пользуются графической зависимостью, представленной на рис. VIII.2.

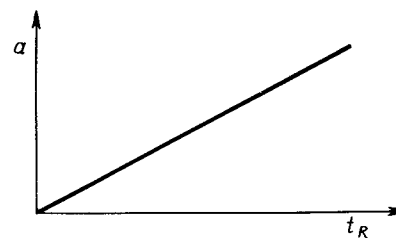


Рис. VIII.2. Зависимость ширины пика от времени удерживания.

Литература. Коган Л.А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 28.

6. Ширина хроматографического пика на произвольной высоте. Рассчитывается по формуле

$$a = 2\sigma \sqrt{2 \ln (h/y)}$$

где a — искомая ширина пика; h — высота пика; σ — стандартное отклонение; y — ордината высоты, на которой определяется ширина.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 5.

IX. ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ

1. *Расстояния удерживания* — расстояние от начала хроматограммы до вершины соответствующего пика (рис. IX.1): $l_R = OB$.

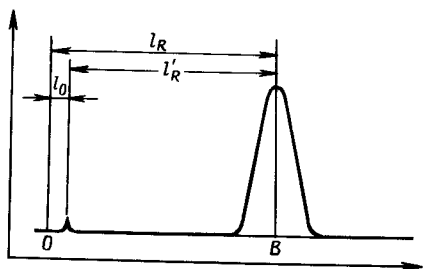


Рис. IX.1. Определение полного и приведенного расстояния удерживания.

Примечание. Расстояние удерживания — непредставительная величина, так как она зависит от скорости перемещения диаграммной ленты и от других факторов.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 65.

2. *Исправленное расстояние удерживания* — расстояние от пика несорбирующегося газа до максимума соответствующего пика. Рассчитывается по формуле

$$l'_R = l_R - l_0$$

где l'_R — исправленное расстояние удерживания; l_R — расстояние удерживания; l_0 — расстояние, на котором записан пик несорбирующегося газа, измеренное от начала хроматограммы.

Примечание. В этом случае вносится поправка на мертвый объем хроматографа.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 14.

3. *Время удерживания* — время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до момента записи максимума соответствующего пика. Рассчитывается по формуле

$$t_R = l_R/q$$

где t_R — время удерживания; l_R — расстояние удерживания; q — скорость движения диаграммной ленты в потенциометре.

Примечание. Этот способ определения времени удерживания используется при проверке скорости, с которой движется лента потенциометра при независимом определении времени удерживания.

Часто время удерживания определяется непосредственно с помощью хронометра.

Литература. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. — М.: Наука, 1978, с. 48.

4. *Исправленное время удерживания* — время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбирующегося газа до появления максимума пика соответствующего соединения. Рассчитывается по формуле

$$t'_R = t_R - t_0 = l'_R/q$$

где t'_R — исправленное время удерживания; t_R — время удерживания; t_0 — время удерживания несорбируемого соединения; l'_R — исправленное расстояние удерживания; q — скорость движения ленты потенциометра.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 52.

5. *Объем удерживания* — объем газа-носителя при температуре колонки, прошедшего через колонку за время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума соответствующего пика хроматограммы. Рассчитывается по формуле

$$V_R = F_0 t_R$$

где V_R — объем удерживания; F_0 — исправленная объемная скорость газа-носителя; t_R — время удерживания.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 33.

6. Исправленный объем удерживания. Рассчитывается по формуле

$$V_R^0 = V_R j$$

где V_R^0 — исправленный объем удерживания; V_R — объем удерживания; j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления.

Примечание. Исправленные объемы удерживания можно сравнивать в том случае, если они получены на одной и той же колонке при прочих равных условиях, но давление на входе в колонку может различаться, поскольку в приведенную выше формулу входит поправка на перепад давления.

Литература. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. — М.: Наука, 1978, с. 18.

7. Приведенный объем удерживания — объем удерживания с поправкой на объем удерживания несорбирующегося газа (мертвый объем колонки). Рассчитывается по формуле

$$V_R' = V_R - V_0' = F_c(t_R - t_0)$$

где V_R' — приведенный объем удерживания; V_R — объем удерживания; V_0' — объем удерживания несорбирующегося газа; F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; t_R — время удерживания соответствующего компонента; t_0 — время удерживания несорбирующегося газа.

Примечание. Приведенные объемы удерживания можно сравнивать в том случае, если они получены на одной и той же колонке или на разных колонках, но при одинаковом перепаде давления, так как поправка на перепад давления не вводится.

Литература. Вяхирев Д. А., Шуцунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 42.

8. Чистый объем удерживания — приведенный объем удерживания, исправленный с учетом перепада давления в ко-

лонке. Рассчитывается по формуле

$$V_N = V_R' j = F_c(t_R - t_0) j = V_R^0 - V_0$$

где V_N — чистый объем удерживания; V_R' — приведенный объем удерживания; j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления; F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; t_R — время удерживания; t_0 — время удерживания несорбирующегося газа; V_R^0 — исправленный объем удерживания; V_0 — исправленный объем удерживания несорбирующегося газа.

Примечание. Чистые объемы удерживания, полученные на колонках с различным перепадом давления и мертвым объемом, можно сравнивать друг с другом, так как в расчетную формулу внесены соответствующие поправки.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 10.

9. Удельный объем удерживания при температуре колонки — чистый объем удерживания, отнесенный к единице массы неподвижной жидкой фазы в колонке. Рассчитывается по формуле

$$V_g^T = V_N / g$$

где V_g^T — удельный объем удерживания при температуре колонки; g — масса неподвижной жидкой фазы в колонке; V_N — чистый объем удерживания.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 53.

10. Удельный объем удерживания — удельный объем удерживания при температуре колонки, приведенный к 273 К. Рассчитывается по формуле

$$V_g^0 = V_g^T \frac{273}{T}$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания; V_g^T — удельный объем удерживания при температуре колонки; T — температура колонки.

Примечание. Удельный объем удерживания является наиболее полно скорректированной характеристикой удерживания и обладает наилучшей сопоставимостью по сравнению со всеми иными абсолютными характеристиками удерживания.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 10.

11. Адсорбционный удельный объем удерживания (абсолютный объем удерживания) — удельный объем удерживания, отнесенный к единице поверхности насадки в колонке. Рассчитывается по формуле

$$V_s = V_g^0 / S$$

где V_s — адсорбционный объем удерживания; V_g^0 — удельный объем удерживания; S — удельная поверхность насадки в колонке.

Примечание. Понятие «адсорбционный удельный объем удерживания» используется в газоадсорбционной хроматографии, где колонки заполняются твердыми адсорбентами.

Литература. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967, с. 116.

12. Относительный объем удерживания — отношение приведенного, чистого или удельного объема удерживания данного соединения к соответствующему объему удерживания соединения, выбранного в качестве стандарта. Рассчитывается по формуле

$$V_{rel} = \frac{V'_{R_i}}{V'_{R_{st}}} = \frac{V_{R_i}}{V_{R_{st}}} = \frac{V_{g_i}^0}{V_{g_{st}}^0} = \frac{t'_{R_i}}{t'_{R_{st}}} = \frac{t'_{R_i}}{t'_{R_{st}}}$$

где t'_{R_i} — приведенное расстояние удерживания компонента i ; t'_{R_i} — приведенное время удерживания компонента i ; V_{R_i} — чистый объем удерживания компонента i ; $V_{g_i}^0$ — удельный объем удерживания компонента i .

Индексом st обозначены те же самые характеристики удерживания компонента смеси, выбранного в качестве стандарта.

Примечание. Относительный объем удерживания не включает все те ошибки эксперимента, которые связаны с ошибками для числителя и знаменателя экспериментальными параметрами.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 94.

13. Объем удерживания несорбирующегося газа (мертвый объем хроматографа) — объем коммуникационных линий хроматографа от точки ввода пробы до чувствительного элемента детектора. Его определение проводят двумя способами:

а) *Определение объема удерживания по пику несорбирующегося газа*

$$V_0 = \frac{l_0}{q} F_c = t_0 F_c$$

где V_0 — объем удерживания несорбирующегося газа; l_0 — расстояние удерживания несорбирующегося газа; q — скорость движения диаграммной ленты потенциометра; F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; t_0 — время удерживания несорбирующегося газа.

Примечание. Если детектор не обнаруживает несорбирующийся газ (например, воздух, если применяется пламенно-ионизационный детектор), то используется метан.

б) *Определение объема удерживания расчетным методом*

$$l_0 = \frac{l_{R_2}^2 - l_{R_1} l_{R_3}}{2l_{R_2} - l_{R_1} - l_{R_3}} = \frac{t_{R_2}^2 - t_{R_1} t_{R_3}}{2t_{R_2} - t_{R_1} - t_{R_3}}$$

где l_{R_1} , l_{R_2} , l_{R_3} и t_{R_1} , t_{R_2} , t_{R_3} — расстояние и время удерживания соответственно трех последовательных членов данного гомологического ряда (чаще всего ряда нормальных парафинов). Их измерение проводится от начала хроматограммы.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 71.

14. Зависимость объема удерживания от содержания неподвижной жидкой фазы в насадке. Описывается следую-

шим соотношением:

$$V_g^T = V_{g(\Pi-\infty)}^T + \frac{a}{\Pi} + b \left(\frac{1}{\Pi} - \frac{1}{10} \right)$$

где V_g^T — экспериментально найденный удельный объем удерживания при температуре колонки; $V_{g(\Pi-\infty)}^T$ — удельный объем удерживания при температуре колонки при высоком содержании неподвижной жидкой фазы в насадке; Π — содержание неподвижной жидкой фазы в насадке; a , b — константы.

Примечание. Приведенное уравнение является эмпирическим. Оно пригодно для насадок, в которых содержание неподвижной жидкой фазы не превышает 10%, вследствие чего часть поверхности носителя остается не покрытой и действует как адсорбент.

Литература. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный газохроматографический анализ. — М.: Наука, 1978, с. 62.

15. Зависимость объема удерживания от температуры.

а) Уравнение типа уравнения Антуана:

$$\ln V_N = B/(t + C) + A$$

где V_N — чистый объем удерживания; t — температура колонки, °С; A , B и C — константы.

б) Термодинамическая зависимость:

$$\ln V_g^0 \rho = -\Delta H_s / RT + \text{const}$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания; ρ — плотность неподвижной фазы; T — температура колонки, К; R — газовая постоянная; ΔH_s — теплота растворения.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 102, 389.

16. Зависимость объема удерживания от давления в колонке. Описывается следующим соотношением:

$$\ln V_g^0 = \ln V_{g(\bar{P}-0)}^0 + \frac{2B_{1,2} - v^\infty}{RT} \bar{P} + \lambda \left(1 - \frac{\partial \gamma^\infty}{\partial x} \right) \bar{P}$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания; $V_{g(\bar{P}-0)}^0$ — предельное значение удельного объема удерживания при $\bar{P} \rightarrow 0$; $B_{1,2}$ — второй вириальный коэффициент смеси, характеризующий взаимодействие сорбата с газом-носителем; v^∞ — парциальный мольный объем сорбата при его бесконечном разбавлении неподвижной жидкой фазой; может быть заменен мольным объемом сорбата при температуре колонки; R — газовая постоянная; T — температура колонки; λ — растворимость газа-носителя в неподвижной жидкой фазе, моль/л; $\partial \gamma^\infty / \partial x$ — изменение коэффициента активности растворенного вещества в зависимости от изменения концентрации газа-носителя, растворенного в неподвижной жидкости; $\bar{P}$ — среднее давление в колонке, определяемое соотношением

$$\bar{P} = P_0 / j_4^3$$

где P_0 — давление на выходе из колонки; j_4^3 — коэффициент, который рассчитывается по формуле

$$j_4^3 = \frac{4}{3} \frac{(P_i / P_0)^3 - 1}{(P_i / P_0)^4 - 1}$$

где P_i — давление на входе в колонку.

Примечание. При не очень высоких давлениях (до $2 \cdot 10^5$ Па) и при малой растворимости газов в неподвижной жидкой фазе, что характерно для газов-носителей, последним членом уравнения можно пренебречь.

Литература. Вигдергауз М. С., Семенченко Л. В., Езрец В. А., Богословский Ю. Н. Качественный хроматографический анализ. — М.: Наука, 1978, с. 64.

17. Зависимость объема удерживания от адсорбции на границах фаз в насадке.

а. Влияние поверхностной адсорбции на межфазной границе неподвижная жидкая фаза — газ определяется следующим соотношением:

$$V_{N_g} = k_1 V_{g_1} + k_{g_1} S_{g_1}$$

где V_{N_g} — чистый объем удерживания, отнесенный к единице массы сорбента; k_1 — константа распределения исследу-

емого соединения между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой (растворение в объеме); V_{g_1} — объем неподвижной жидкой фазы в колонке, отнесенный к единице массы сорбента; k_{g_1} — константа распределения соединения между газом-носителем и поверхностью неподвижной жидкой фазы (адсорбция); S_{g_1} — площадь поверхности носителя в колонке.

б. Адсорбция на границе неподвижная жидкая фаза — твердый носитель определяется следующим соотношением:

$$V_N = k_1 V_1 + k_{ss} S_s$$

где V_N — чистый объем удерживания; V_1 — объем неподвижной жидкой фазы в колонке; k_1 — константа распределения; k_{ss} — константа распределения соединения в системе газ — неподвижная жидкая фаза — носитель; S_s — площадь поверхности носителя в колонке.

в. Общее уравнение зависимости объема удерживания от адсорбции на границах фаз:

$$V_N = V_{g_1} S_1 + k_1 V_1 + k_{ss} S_s$$

Обозначения те же, что и в пп. а и б.

Литература. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1975, с. 84.

18. Объем удерживания при поверхностнослойных сорбентах. Рассчитывается по формуле

$$V_N = V_{R_g} \omega_g + V_{R_s} \omega_s$$

где V_N — чистый объем удерживания; V_{R_g} — объем удерживания сорбата на активном сорбенте, отнесенный к единице массы; ω_g — масса активного сорбента в колонке; V_{R_s} — объем удерживания на инертном носителе, отнесенный к единице массы; ω_s — масса носителя в колонке.

Литература. Березкин В. Г., Пахомов В. П., Сакодынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1975, с. 104.

19. Время удерживания на составных колонках*. Рассчитывается по формуле

$$t'_R = \left(\frac{t'_{R_1}}{g_1} \right) g'_1 + \left(\frac{t'_{R_2}}{g_2} \right) g'_2$$

где t'_R — приведенное время удерживания на составной колонке, в которую входят две хроматографические колонки; t'_{R_1} — приведенное время удерживания на первой колонке с неподвижной фазой массой g_1 ; t'_{R_2} — приведенное время удерживания на второй колонке с неподвижной массой g_2 .

$$g'_1 = g_1 \frac{t'_R g_2 - t'_{R_2} g}{t'_{R_1} g_2 - t'_{R_2} g_1} \text{ и } g'_2 = g_2 \frac{t'_R g_1 - t'_{R_1} g}{t'_{R_2} g_1 - t'_{R_1} g_2}$$

$$g = g_1 + g_2$$

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 140.

20. Объем удерживания на составных колонках. Объем удерживания на составной колонке, в которую входят две хроматографические колонки, рассчитывается по формуле

$$V_g^0 = \frac{g_1}{g} V_{g_1}^0 \frac{j}{j_1} \frac{P_{01}}{P_0} + \frac{g_2}{g} V_{g_2}^0 \frac{j}{j_2}$$

* Поскольку табличной величиной является обычно относительная величина удерживания r_1 (например, относительный объем удерживания), приведем уравнение для расчета этой величины:

$$r_1 = ar_{11} + br_{12}$$

где a и b — постоянные: $a = 1/(1 + \lambda)$, $b = 1/(1 + 1/\lambda)$, $\lambda_{12} = t'_{st2}/t'_{st1}$ или $\lambda_{12} = f_{12} \frac{P_0}{P_{12}} \frac{x}{y} \frac{V_{gst2}^0}{V_{gst1}^0}$; r_{11} , r_{12} — относительные величины удерживания компонента 1 на колонках 1 и 2 соответственно; V_{gst2}^0 , V_{gst1}^0 — удельный объем удерживания стандарта (st) на колонках 2 и 1 соответственно; P_0 и P_{12} — давление газа-носителя на выходе из составной колонки и между секциями составной колонки соответственно; x и y — относительная длина первой и второй колонки; f_{12} — член, учитывающий перепад давления [см.: Березкин В. Г., Сидорова Н. В. Нефтехимия, 3, 144 (1963)]. — Прим. ред.

где V_g^0 — суммарный удельный объем удерживания; g_1 — масса сорбента в первой колонке; $V_{g_1}^0$ — удельный объем удерживания на первой колонке; g_2 — масса сорбента во второй колонке; $V_{g_2}^0$ — удельный объем удерживания на второй колонке; g — общая масса сорбента в двух колонках: $g = g_1 + g_2$; j_1, j_2, j — поправочные коэффициенты, учитывающие перепад давления для первой и второй колонок и для всей составной колонки; P_0 — давление на выходе из составной колонки; P_{01} — давление на границе между двумя колонками.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 89.

21. Объем удерживания на колонке со смешанным сорбентом. Если сорбент представляет собой смесь двух сорбентов, то

$$V_g^0 = \frac{g_1}{g} V_{g_1}^0 + \frac{g_2}{g} V_{g_2}^0$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания на данной колонке; $V_{g_1}^0$ — удельный объем удерживания на колонке с первым сорбентом; $V_{g_2}^0$ — удельный объем удерживания на колонке со вторым сорбентом; g_1 — масса первого сорбента в колонке; g_2 — масса второго сорбента в колонке; g — общая масса сорбента в колонке.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 113.

22. Объем удерживания на колонке со смешанной неподвижной жидкой фазой.

Если нанесенная на носитель неподвижная жидкая фаза представляет собой смесь двух неподвижных жидких фаз, то

$$\lg V_g^0 = \frac{g_1}{g} \lg V_{g_1}^0 + \frac{g_2}{g} \lg V_{g_2}^0$$

Обозначения те же, что и в п. 21.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 113.

23. Зависимость объема удерживания от коэффициента активности и давления насыщенных паров сорбата. Определяется следующим соотношением:

$$V_g^0 = 273 R / M p^0 \gamma$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания; M — молекулярная масса неподвижной жидкой фазы; p^0 — давление насыщенных паров соединения; γ — коэффициент активности данной неподвижной фазы (растворителя) и анализируемого соединения (растворенного вещества); R — газовая постоянная.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 128.

24. Зависимость объема удерживания от скорости перемещения зоны. Определяется следующим соотношением:

$$V_R = F_c L / V_c$$

где L — длина колонки; V_R — объем удерживания; F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; V_c — скорость перемещения зоны.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 78.

X. ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ

1. Коэффициент разделения (относительное удерживание).

$$\alpha = \frac{l'_{R_2}}{l'_{R_1}} = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}}$$

где α — коэффициент разделения; l'_{R_2} — приведенное расстояние до точки максимума пика соединения 2 (сильнее удерживаемого в колонке); l'_{R_1} — приведенное расстояние до точки максимума пика соединения 1 (слабее удерживаемого в колонке); t'_{R_2} — приведенное время удерживания соединения 2; t'_{R_1} — приведенное время удерживания соединения 1.

Примечание. По существу коэффициент разделения представляет собой отношение объемов удерживания второго и первого соединений (рис. X.1).

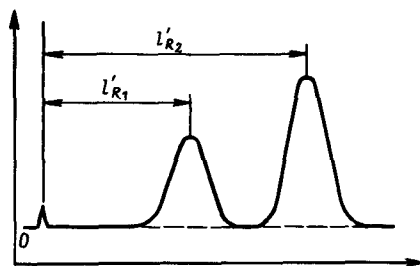


Рис. X.1. Расчет коэффициента разделения.

При расчете этого коэффициента в числитель всегда ставят соответствующую характеристику удерживания того соединения, которое удерживается сильнее, поэтому коэффициент разделения равен или больше 1.

Литература. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977, с. 18.

2. SF-фактор. Рассчитывается по формуле

$$SF = V_{R_2}/V_{R_1}$$

где V_{R_2} — объем удерживания сильнее удерживаемого компонента; V_{R_1} — объем удерживания слабее удерживаемого компонента.

Примечание. SF-фактор отличается от коэффициента разделения тем, что для его расчета используется отношение неисправленных параметров удерживания двух соединений.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 106.

3. Величина разрешения. Рассчитывается по формуле

$$R_s = 2(t_{R_2} - t_{R_1})/(a_1 + a_2)$$

где R_s — величина разрешения (рис. X.2); t_{R_1} , t_{R_2} — неисправленное время удерживания (или соответственно расстояние, объем) двух соединений; a_1 , a_2 — ширина пиков этих

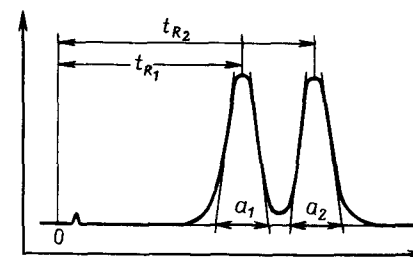


Рис. X.2. Расчет величины разрешения.

двух соединений при основании, измеренная между точками пересечения касательных к их сторонам с нулевой линией и выраженная в тех же единицах, что и числитель.

Примечание. Для близких по величине соседних пиков $a_1 = a_2$.

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 40.

4. Влияние величины разрешения на степень разделения

Величина разрешения	Степень, разделения %
0,5	0
0,75	50
1	98
1,25	99
1,5	99,7

Литература. Schupp O. E. III. Gas chromatography. New York: Interscience Publishers, 1968, p. 385.

5. Величина разрешения. Рассчитывается по формуле

$$K = \frac{\Delta l_R}{a_{0,5(1)} + a_{0,5(2)}}$$

где K — величина разрешения; Δl_R — расстояние между максимумами двух пиков; $a_{0,5(1)}$, $a_{0,5(2)}$ — ширина первого и второго пиков на половине их высоты.

Примечание. Для практической работы такое определение величины разрешения удобнее, чем приведенное в п. 3, так как у неполностью разрешенных пиков ширина при основании определяется с большой погрешностью, тогда как их ширину на половине высоты чаще всего можно измерить непосредственно.

Связь между двумя критериями дается соотношением $K = 0,848 R_s$.

Для примерно одинаковых пиков, удаленных друг от друга на значительное расстояние, $K = \Delta l_R / 2a_{0,5}$.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 57.

6. Зависимость величины разрешения от параметров колонки. Определяется следующим соотношением:

$$R_s = \frac{\sqrt{n}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k^+}{k' + 1} \right)$$

где R_s — величина разрешения; n — число теоретических тарелок в колонке; α — коэффициент разделения; k — коэффициент емкости (коэффициент извлечения).

Литература. Дженингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 25.

7. Зависимость величины разрешения K от эффективности и селективности колонки. Определяется следующим соотношением:

$$K = 0,212 K_c \sqrt{n} = 0,212 k_c \sqrt{N}$$

где K — величина разрешения; K_c — коэффициент селективности колонки; k_c — коэффициент селективности неподвижной жидкой фазы; n — число теоретических тарелок в колонке; N — число эффективных теоретических тарелок в колонке.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 60.

8. Коэффициент селективности колонки. Рассчитывается по формуле

$$K_s = \frac{\Gamma_{02} - \Gamma_{01}}{\Gamma_{02} + \Gamma_{01}} \approx 2 \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{V_{R_2} + V_{R_1}}$$

где K_s — коэффициент селективности колонки; Γ_{01} , Γ_{02} — общие коэффициенты Генри двух разделяемых соединений; V_{R_1} , V_{R_2} — объемы удерживания (неприведенные!) этих соединений.

Примечание. Коэффициент селективности колонки необходимо отличать от коэффициента селективности неподвижной фазы (см. разд. «Неподвижная фаза»).

Литература. Айвазов Б. А. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977, с. 48.

9. PS-коэффициент, используемый для оценки площади пиков с низкой степенью разрешения. Рассчитывается по формуле

$$PS = (f/g) \cdot 100$$

где f — глубина минимума между двумя пиками (рис. X.3); g — ордината точки пересечения перпендикуляра к нулевой

линии, проведенного через минимум между пиками, с общей касательной к их максимумам.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 246.

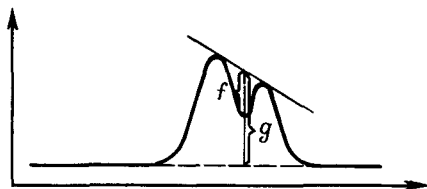


Рис. X.3. Расчет коэффициента PS.

10. ψ -Критерий как характеристика разделения примеси и основного компонента. Рассчитывается по формуле

$$\psi = (h_{\text{им}} - h_{\text{мин}})/h_{\text{им}}$$

где $h_{\text{им}}$ — высота пика примеси, отсчитываемая от нулевой линии; $h_{\text{мин}}$ — расстояние от точки минимума между пиками до нулевой линии.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз Н. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 60.

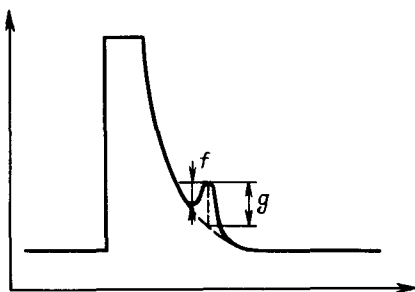


Рис. X.4. Расчет критерия $\bar{\psi}$.

11. $\bar{\psi}$ -Критерий как характеристика степени отделения пика примеси от пика основного компонента. Рассчитыва-

ется по формуле

$$\bar{\psi} = f/g$$

где f — глубина минимума между двумя пиками (рис. X.4), измеряемая разностью ординат минимума и максимума пика примеси; g — высота пика примеси, измеряемая от проведенной путем экстраполирования контурной линии большего пика.

Литература. Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газохроматографические методы анализа примесей. — М.: Наука, 1970, с. 24.

XI. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Индексы удерживания (индексы Ковача)*. Рассчитываются по формуле

$$I = 100 \frac{\lg V_{g,x}^0 - \lg V_{g,n}^0}{\lg V_{g,n+1}^0 - \lg V_{g,n}^0} + 100n$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания; x , n и $(n + 1)$ — индексы неизвестного соединения и двух парафиновых углеводородов, располагающихся друг за другом в одном гомологическом ряду.

а. Определение путем получения хроматограммы парафиновых углеводородов и расчета по приведенной выше формуле.

б. Получение шкалы индексов и проведение соответствующих расчетов.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София, Наука и искусство, 1974. с. 260.

* Экспериментально установленные величины индексов удерживания определяются не только абсорбцией компонентов пробы неподвижной жидкой фазой, но и их адсорбцией на границах раздела неподвижная жидкая фаза — твердый носитель и неподвижная жидкая фаза — газ-носитель. Поэтому для получения инвариантных индексов удерживания I_0 , величины которых определяются только абсорбцией неподвижной жидкой фазой, целесообразно использовать следующее уравнение:

$$I = I_0 + a(1/k_{st})$$

где a — постоянная; k_{st} — коэффициент емкости стандарта (в качестве стандарта выбирают такое соединение, адсорбцией которого в изучаемой системе можно пренебречь) [см.: Berezkin V.G. J. Chromatogr., **65**, 297 (1972); Березкин В.Г., Золотарев П.П. Усп. химии, **53**, 1891 (1984)]. — Прим. ред.

2. Общее выражение для расчета индексов удерживания.

$$I_x = (I_2 - I_1) \frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_1}}{\lg t'_{R_2} - \lg t'_{R_1}} + I_1$$

где I_x , I_1 и I_2 — индексы удерживания неизвестного компонента и двух известных компонентов смеси, выбранных в качестве стандартов; t'_{R_x} , t'_{R_1} , t'_{R_2} — исправленное время удерживания этих компонентов.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 161.

3. Зависимость объема удерживания от давления паров. Определяется следующим соотношением

$$\lg V_g = a \lg p^0 + c$$

где V_g — объем удерживания; p^0 — давление паров чистого анализируемого компонента; a — коэффициент, учитывающий отклонение системы от идеального раствора; c — постоянная.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 101.

4. Зависимость объема удерживания от числа метиленовых групп. Определяется следующим соотношением:

$$\ln V_R = an + b; \quad a = \Delta H_{CH_2}/RT$$

где n — число метиленовых групп; ΔH_{CH_2} — теплота растворения одной CH_2 -группы; R — газовая постоянная; T — температура, К; b — константа.

Литература. Литвинов Л. Д., Руденко В. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. — М.: Медицина, 1971, с. 18.

5. Зависимость объема удерживания компонента от его температуры кипения (рис. XI.1). Определяется следующим соотношением:

$$\ln V_g = S + N(T_k/T_{оп})$$

где V_g — объем удерживания; S и N — константы; T_k — температура кипения выделяемого компонента; $T_{оп}$ — температура колонки.

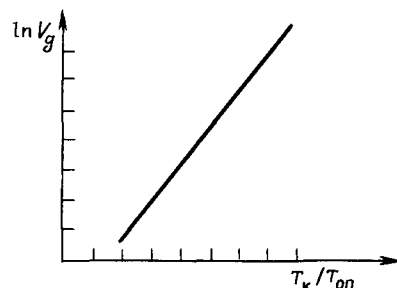


Рис. XI.1. Зависимость логарифма объема удерживания от температуры кипения.

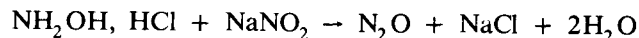
И наоборот, зная величину V_g , можно с помощью приведенной зависимости определить T_k неизвестного компонента исследуемой смеси, что поможет его идентификации.

Примечание. Эта зависимость лучше всего выполняется для углеводородов.

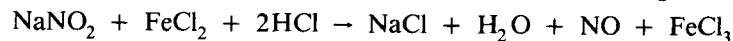
Литература. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М. Газовая хроматография. — М.: Гостоптехиздат, 1962, с. 229.

б. Лабораторные методы получения некоторых газов, используемых в качестве стандартов.

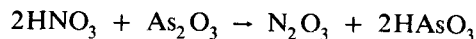
N_2O : равномерный ток оксида азота(I) получают, прибавляя по каплям концентрированный водный раствор $NaNO_2$ к концентрированному раствору NH_2OH , HCl . Реакцию проводят при непрерывном охлаждении.



NO : получают, прибавляя по каплям концентрированный раствор $NaNO_2$ к солянокислому раствору $FeCl_2$.



N_2O_3 : выделяется при действии 50%-ной азотной кислоты на сахар или As_2O_3 .

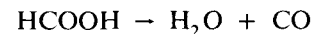


NO_2 : 1) диоксид серы пропускают при 15—35 °С через водный раствор HNO_3 , концентрация которого превышает 40%; образующийся при этом диоксид азота(IV) не содержит примесей других оксидов азота.

2) 50 г $Pb(NO_3)_2$ нагревают в фарфоровой чашке при перемешивании (стеклянной палочкой) до выделения паров кофейного цвета, охлаждают в эксикаторе и смешивают с равным объемом песка. Смесь насыпают в колбу с отводной трубкой, соединенной с трубкой, заполненной хлоридом кальция, и с приемником, охлаждаемым смесью льда и соли, и нагревают. В приемнике при этом постепенно собирается жидкий NO_2 .



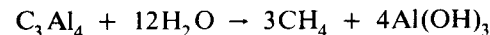
CO : к нагретой до 100 °С концентрированной H_2SO_4 прибавляют по каплям $HCOOH$. Полученный CO можно осушить, пропуская через концентрированный раствор KOH .



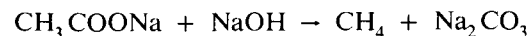
$(CN)_2$: водный раствор KCN прибавляют по каплям к водному раствору $CuSO_4$.



CH_4 : 1) получают, прибавляя по каплям воду к карбиду алюминия.

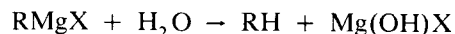
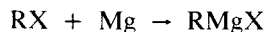


2) безводный CH_3COONa смешивают с твердым $NaOH$ и нагревают в пламени горелки до тех пор, пока расплавившаяся смесь не начнет пениться. Выделяющийся газ представляет собой метан. Если реакцию проводят в пробирке, то метан отбирают медицинским шприцем из пробирки. Этого количества метана достаточно для определения положения пика метана на хроматограмме.

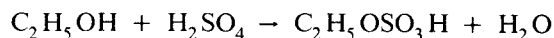


Общий метод получения насыщенных углеводородов: в пробирку или маленькую колбочку помещают несколько

капель алкилгалогенида с тем же числом углеродных атомов, что и у получаемого углеводорода, прибавляют безводный эфир (высушенный над натрием), кристаллический иод и магниевые стружки. После того как часть магния растворится и образуется мутный раствор, в колбу прибавляют несколько капель воды. Выделяющийся при этом газ и представляет собой соответствующий углеводород.



Этилен: в колбу, к которой подсоединены капельная воронка и отводная трубка, заполненная хлоридом кальция, помещают концентрированную серную кислоту и нагревают ее до 160 °С и начинают равномерно прикапывать этиловый спирт. При этом из колбы выделяется постоянный ток этилена.



Данную реакцию можно использовать для получения и других алкенов, но при этом необходимо помнить о возможности образования позиционных и геометрических изомеров.

Очистка ацетилен: ацетилен, образующийся из карбида кальция, загрязнен гидридами серы, фосфора и мышьяка. Чтобы удалить эти примеси, ток ацетилена пропускают через раствор $CuSO_4$, 1%-ный раствор $NaOCl$, 10%-ный раствор KOH и в заключение через осушитель.

XII. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Связь между количественными параметрами хроматографического пика — площадью, высотой и произведением высоты на время удерживания. Благодаря пропорциональности трех перечисленных количественных параметров хроматографического пика их можно с одинаковым успехом использовать при количественных расчетах. Выбор того или иного параметра определяется чаще всего видом хроматограммы

$$S = \frac{2,21}{\sqrt{n}} h t_R \quad \text{или} \quad S = \frac{2,21 t_R}{\sqrt{n}} h$$

где S — площадь пика; n — число теоретических тарелок в колонке; t_R — время удерживания; h — высота пика.

Примечание. 1. Высоту пика не следует использовать как количественный параметр при таких объемах пробы, которые перегружают колонку, и в тех случаях, когда детектор является потоковым, а скорость газ-носителя не контролируется достаточно точно.

2. Произведением высоты пика на время удерживания (чаще расстояние удерживания) не следует пользоваться в тех случаях, когда имеют место ограничения, перечисленные в предыдущем пункте;

при анализе пиков, сильно отличающихся по удерживанию или по высоте (допустимо различие не более чем в 2—3 раза);

при программировании температуры.

3. Если разделение проводится на капиллярных колонках, высота пика является более точной характеристикой, чем площадь пика, даже если используется интегратор. Для количественной обработки результатов также предпочтителен метод внутреннего стандарта.

Литература. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. — М.: Наука, 1972, с. 41.

2. Расчет площади пика по методу треугольника. Пик рассматривают как треугольник и площадь его рассчитывают как площадь треугольника.

а)

$$S = 1/2hy$$

где S — площадь пика; h — его высота; y — ширина пика на нулевой линии, измеренная между точками пересечения с касательными к его сторонам.

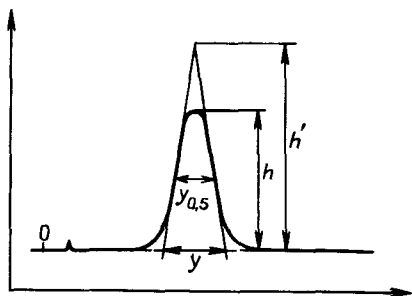


Рис. XII.1. Расчет площади пика по методу треугольника.

Рассчитанная этим способом площадь пика составляет около 80% его действительной площади.

б)

$$S = 1/2h'y$$

где h' — высота, измеренная от нулевой линии до точки пересечения касательных к сторонам пика; остальные обозначения те же.

Рассчитанная таким способом площадь пика составляет около 97% его действительной площади.

в)

$$S = hy_{0.5}$$

где $y_{0.5}$ — ширина пика на половине его высоты; остальные обозначения те же.

В этом случае рассчитанная площадь пика равна примерно 94% его действительной площади.

Примечание. Расчет площади пика по методу треугольника применим для симметричных пиков.

Литература. Методические указания к проведению лабораторных работ по газовой хроматографии, вып. II, Дзержинский филиал Московского института повышения квалификации руководящих работников и специалистов Министерства химической промышленности, Дзержинск, 1979, с. 11.

3. *Расчет площади пика как площади, ограниченной гауссовой кривой.* Расчет проводят по формуле, полученной интегрированием гауссовой функции распределения ошибок.

$$S = \sqrt{2\pi} \sigma h = 2,507 \sigma h$$

где S — площадь пика; h — его высота; σ — стандартное отклонение, равное ширине пика на высоте $0,882h$.

Примечание. Этот метод расчета корректен для симметричных пиков.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 208.

4. *Расчет площади асимметричного пика (метод Кондалла—Боша).* Площадь асимметричного пика рассчитывается по формуле

$$S = h \frac{y_{0.15} + y_{0.85}}{2}$$

где S — площадь асимметричного пика; h — его высота; $y_{0.15}$ — ширина пика на высоте $0,15h$; $y_{0.85}$ — ширина пика на высоте $0,85h$.

Литература. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 95.

5. *Расчет площади пика при дрейфе нулевой линии.* В этом случае расчет проводят по формуле

$$S = hy_{0.5}$$

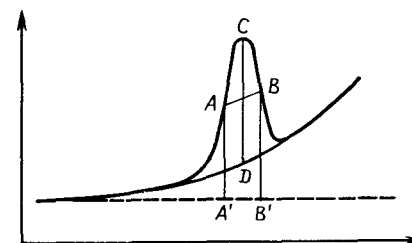


Рис. XII.2. Расчет площади пика при дрейфе нулевой линии.

где S — площадь пика; h — высота пика, измеренная от дрейфующей нулевой линии до его максимума (на рис. XII.2 ей соответствует отрезок CD); $y_{0.5}$ — проекция

ширины пика на половине его высоты на нулевую линию, которая записывалась бы в отсутствие дрейфа (отрезок $A'B'$). Сама ширина пика на половине его высоты берется параллельно дрейфующей линии.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 189.

6. Расчет площади пика примеси, находящегося на заднем фронте основного пика. Площадь указанного пика рассчитывают по формуле

$$S = hy_{0,5}$$

где S — площадь пика примеси; h — высота этого пика, измеренная от контурной линии основного пика (принимаемой за нулевую линию); $y_{0,5}$ — ширина пика на половине его высоты (измеряемый отрезок располагается параллельно принятой нулевой линии) (рис. XII.3).

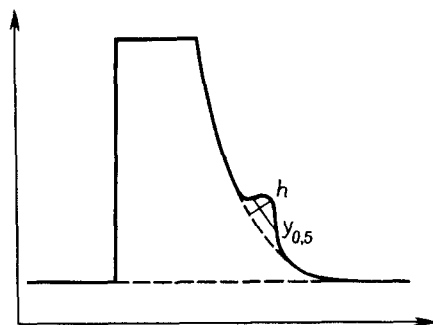


Рис. XII.3. Расчет площади пика примеси, находящегося на заднем фронте основного пика.

Примечание. Для достаточно хорошо выраженных и достаточно больших пиков можно применять способ расчета, изложенный в п. 5.

Литература. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 108.

7. Расчет площади срезанного пика. Расчет проводят по формуле

$$S = \frac{(xy_c - x_c y)^2}{(x - x_c)(y_c - y)}$$

где S — искомая площадь всего пика; x — отрезок PN (см. рис. XII.3); y — отрезок PO ; x_c — отрезок $O'C$; y_c — отрезок OO' .

Примечание. Если записанная часть пика больше его половины, точность расчета, проведенного описанным методом, достаточно хорошая.

Литература. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. — М.: Медицина, 1971, с. 62.

8. Расчет высоты и стандартного отклонения срезанного пика. Расчеты проводят по формулам

$$\lg h = \lg y_c + 0,212x_c^2/\sigma^2$$

$$\text{и } \sigma = 0,465 \left[\frac{(x + x_c)(x - x_c)}{\lg(y_c/y)} \right]^{1/2}$$

где σ — стандартное отклонение; h — высота всего пика; остальные обозначения те же, что в п. 7 и на рис. XII.4.

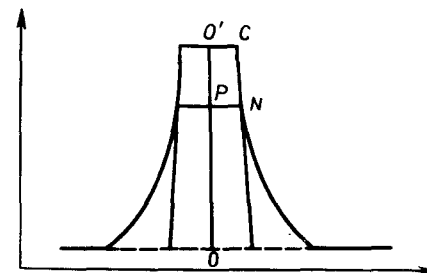


Рис. XII.4. Расчет площади срезанного пика.

Примечание. Точность определения площади пика при таком способе расчета σ и h не зависит от высоты записанного пика.

Литература. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. — М.: Медицина, 1971, с. 62.

9. Графическое определение площади срезанного пика. Для графического построения используется следующая зависимость:

$$\lg y = \lg h - 0,0504a^2/\sigma^2$$

Обозначения те же, что и в пп. 7 и 8.

Записанную часть пика делят на произвольное число частей прямыми, параллельными основанию. На график наносят по оси абсцисс квадрат ширины пика в соответствующем сечении, а по оси ординат логарифм высоты сечения, измеряемой от нулевой линии (рис. XII.5).

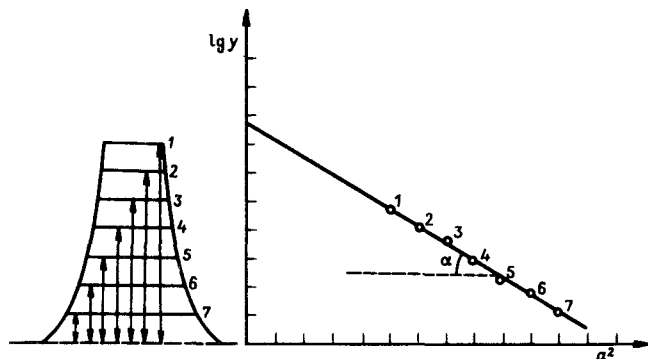


Рис. XII.5. Графическое определение площади срезанного пика.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\lg h$, а $\sigma = 0,234 \sqrt{C \operatorname{tg} \alpha}$.

Литература. Литвинов Л. Д., Руденко Б. А. Газовая хроматография в биологии и медицине. — М.: Медицина, 1971, с. 63.

10. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу треугольника. Расчеты проводят по формулам

$$S_I = 2ah_I \quad \text{и} \quad S_{II} = 2bh_{II}$$

где S_I — площадь первого пика; S_{II} — площадь второго пика; h_I — высота первого пика; h_{II} — высота второго пика; a , b — ширина первого и второго пиков, измеренная на половине высоты каждого пика соответственно с внешней стороны по отношению к области перекрытия (рис. XII.6).

Примечание. Предполагается, что неполное разрешение не влияет на высоту пиков.

При плохом разрешении, когда ширину пика на половине его высоты измерить нельзя, расчеты можно проводить по формулам

$$S = 1,650ha_{0,75} \quad \text{и} \quad S = 2,710ha_{0,9}$$

где $a_{0,75}$, $a_{0,9}$ — ширина каждого из двух пиков, измеренная на высоте $0,75h$ или $0,9h$ соответственно.

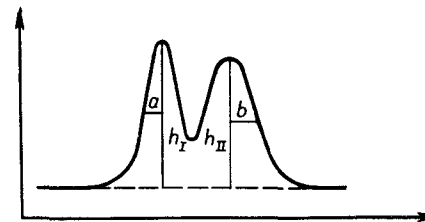


Рис. XII.6. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу треугольника.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 188.

11. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу перпендикуляра. Площадь двух неразрешенных пиков определяют планиметрически; границей между пиками служит перпендикуляр, проведенный из самой низкой точки разделения к нулевой линии (рис. XII.7).

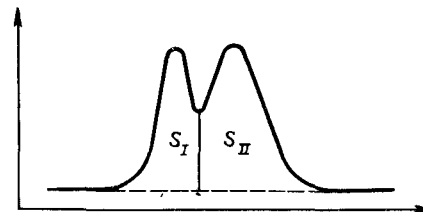


Рис. XII.7. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу перпендикуляра.

Литература. Кюлик Э. А., Кальюранд М. Р., Козль М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 94.

12. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу треугольника. Площади неразрешенных пиков (рис. XII.8) рассчитываются согласно формулам

$$S_I = S_2 + \frac{\Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2} S_3$$

$$\text{и } S_{II} = S_1 + \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_2} S_3$$

где S_I — площадь первого из двух неразрешенных пиков; S_{II} — площадь второго пика; S_2 — площадь внешней половины первого пика, определяемая планиметрически; S_1 — площадь внешней половины второго пика, определяемая

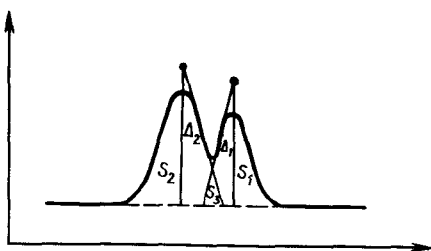


Рис. XII.8. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу треугольника.

планиметрически; S_3 — суммарная площадь неразрешенных внутренних половин двух пиков, определяемая также планиметрически; Δ_2 — площадь треугольника, ограниченного нулевой линией, высотой первого пика и касательной к внутреннему контуру пика в разрешенной части; Δ_1 — площадь треугольника, ограниченного нулевой линией, высотой второго пика и касательной к внутреннему контуру пика в разрешенной части.

Литература. Кюллик Э. А., Кальюранд М. Р., Козь М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 93.

13. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу демократического разделения. Расчет проводится по формулам (рис. XII.9)

$$S_I = S_2 + \frac{S_2}{S_1 + S_2} R \quad \text{и} \quad S_{II} = S_1 + \frac{S_1}{S_1 + S_2} R$$

где S_I — площадь первого пика; S_{II} — площадь второго пика; R — площадь треугольника, ограниченного нулевой линией и прямыми, связывающими самую низкую точку между двумя пиками с точками их слияния с нулевой линией с их внешней стороны; S_2 — площадь первого пика, ограниченная линией, соединяющей низшую точку между двумя пиками с точкой слияния внешней части пика с нулевой линией, и контуром пика; S_1 — площадь второго пика, ограниченная линией, соединяющей низшую точку между двумя пиками с точкой слияния внешней части пика с нулевой линией, и контуром пика.

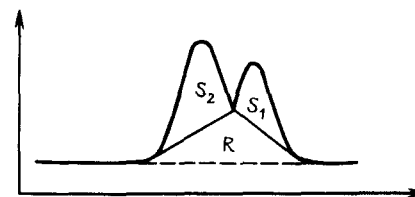


Рис. XII.9. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков по методу демократического разделения.

Литература. Кюллик Э. А., Кальюранд М. Р., Козь М. Н. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 92.

14. Расчет площади неполоностью разрешенных пиков посредством корректировки высоты графическим путем. Корректировка высоты пиков, учитывающая их взаимное влияние, проводится согласно формуле

$$h_i = h'_i - \%h_j h'_j$$

где h_i — действительная высота пика (рис. XII.10); h'_i — измеренная высота этого же пика; h'_j — измеренная высота другого пика; $\%h_j$ — поправочный коэффициент.

Поправочный коэффициент $\%h_j$ определяется по графику, представленному на рис. XII.11, где по оси абсцисс отложено расстояние между двумя пиками, выраженное в единицах σ :

$$d_{\sigma} = (t_{R_j} - t_{R_i})/\sigma$$

где d_{σ_1} — расстояние между максимумами двух пиков, выраженное в единицах стандартного отклонения; t_{R_1} , t_{R_j} — время удерживания обоих пиков; σ — стандартное отклонение.

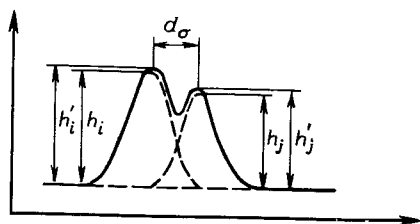


Рис. XII.10. Расчет площади неполностью разрешенных пиков с использованием графической корректировки.

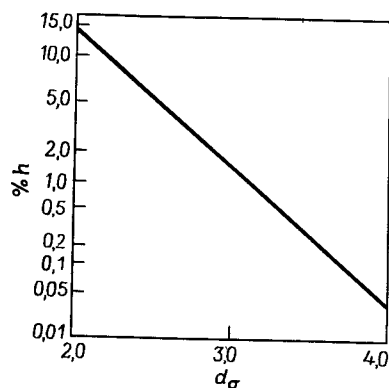


Рис. XII.11. График для корректировки высот неполностью разрешенных пиков.

Примечание. Для того чтобы можно было применить этот метод, необходимо знать ширину измеряемого пика на высоте по крайней мере $0,882h$.

При худшем разрешении величину σ можно определить хроматографированием чистого соединения, подобрав такой объем пробы, который дал бы возможно близкий по высоте пик.

Литература. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 102.

15. *Определение площади неполностью разрешенных пиков методом корректировки высоты расчетным путем.* Площади неразрешенных пиков (рис. XII.12) устанавливают следующим образом:

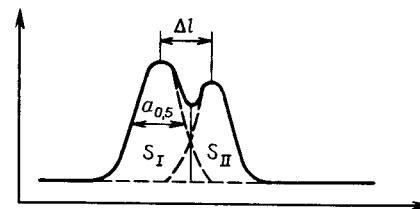


Рис. XII.12. Корректировка площадей неполностью разрешенных пиков расчетным путем.

а) опускают перпендикуляр из низшей точки между двумя пиками;

б) принимая, что ширина a обоих пиков одинакова, если ее измеряют на одной и той же высоте, планиметрически измеряют площади по обе стороны от перпендикуляра (соответственно S'_I — площадь большего пика и S'_{II} — площадь меньшего пика);

в) определяют отношение S'_I/S'_{II} и величину разрешения $R = (t_{R_2} - t_{R_1})/a$, где t_{R_1} и t_{R_2} — время удерживания (расстояние удерживания) двух пиков, а a — ширина на определенной высоте;

г) по таблице, приведенной в п. 16, определяют коэффициент f ;

д) находят истинную величину площади меньшего пика из соотношения $S_{II} = S'_{II} f$, а истинную величину площади большего пика — из равенства $S_I = S'_I f_a$, где

$$f_a = 1 - \frac{f - 1}{S'_I/S'_{II}}$$

Примечание. Более высокая точность достигается в том случае, когда первый пик меньше второго. В противном случае площадь меньшего пика завышается, а большего — занижается.

S_1/S_2	R	0,510	0,679	0,849	0,931	1,019	1,104	1,189	1,274	1,359	1,444	1,529	1,613	1,698	1,953
1,0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,1	1,038	1,030	1,022	1,018	1,015	1,012	1,009	1,007	1,007	1,005	1,004	1,003	1,002	1,001	1
1,2	1,072	1,061	1,045	1,037	1,031	1,024	1,018	1,013	1,013	1,010	1,007	1,005	1,004	1,003	1,001
1,3		1,091	1,068	1,056	1,045	1,035	1,027	1,020	1,020	1,015	1,011	1,008	1,005	1,004	1,002
1,4		1,120	1,090	1,074	1,060	1,047	1,036	1,027	1,027	1,020	1,014	1,010	1,007	1,005	1,002
1,5		1,149	1,111	1,092	1,074	1,058	1,045	1,033	1,033	1,024	1,018	1,013	1,009	1,006	1,002
1,6			1,133	1,110	1,089	1,070	1,053	1,040	1,040	1,029	1,021	1,015	1,011	1,008	1,003
1,7			1,154	1,128	1,103	1,081	1,062	1,052	1,052	1,039	1,028	1,020	1,014	1,010	1,004
1,8			1,175	1,145	1,117	1,092	1,070	1,059	1,059	1,043	1,031	1,022	1,016	1,011	1,004
1,9			1,197	1,163	1,131	1,103	1,079	1,065	1,065	1,048	1,035	1,025	1,018	1,012	1,004
2,0			1,217	1,180	1,145	1,113	1,087	1,071	1,071	1,052	1,038	1,027	1,019	1,014	1,005
2,1			1,232	1,197	1,158	1,124	1,095	1,077	1,077	1,057	1,041	1,029	1,021	1,015	1,006
2,2			1,249	1,213	1,171	1,134	1,103	1,083	1,083	1,061	1,044	1,032	1,023	1,016	1,006
2,3			1,277	1,228	1,184	1,145	1,111	1,089	1,089	1,065	1,047	1,034	1,024	1,017	1,006
2,4				1,242	1,197	1,155	1,119	1,095	1,095	1,070	1,051	1,036	1,026	1,018	1,006
2,5				1,257	1,210	1,165	1,126	1,100	1,100	1,074	1,054	1,039	1,027	1,019	1,007
2,6				1,274	1,224	1,175	1,134	1,112	1,112	1,082	1,060	1,043	1,031	1,022	1,008
2,8				1,299	1,248	1,191	1,149	1,123	1,123	1,090	1,066	1,047	1,034	1,024	1,008
3,0					1,270	1,213	1,164	1,144	1,144	1,106	1,077	1,056	1,040	1,028	1,010
3,4						1,249	1,192	1,165	1,165	1,121	1,088	1,064	1,045	1,032	1,011
3,8						1,284	1,218	1,184	1,184	1,136	1,099	1,071	1,051	1,036	1,013
4,2						1,313	1,244	1,203	1,203	1,150	1,110	1,079	1,056	1,040	1,014
4,6						1,345	1,269	1,220	1,220	1,164	1,119	1,086	1,062	1,044	1,015
5,0						1,366	1,292	1,238	1,238	1,176	1,133	1,097	1,074	1,053	1,018
6,0							1,344	1,263	1,263	1,196	1,143	1,103	1,074	1,044	1,015
7,0							1,387	1,300	1,300	1,226	1,165	1,120	1,086	1,061	1,021
8,0							1,435	1,338	1,338	1,253	1,186	1,135	1,097	1,069	1,024
10,0								1,400	1,400	1,303	1,206	1,163	1,117	1,083	1,029
12,0										1,351	1,225	1,189	1,136	1,097	1,034
15,0										1,412	1,307	1,224	1,161	1,115	1,040
20,0											1,374	1,275	1,199	1,142	1,050

16. Значения поправочного коэффициента f , используемого для определения площади меньшего из двух неполностью разрешенных пиков

Литература. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 104.

17. Устранение влияния асимметричного пика на высоту симметричного при неполном разрешении. В этом случае площадь симметричного пика рассчитывают согласно п. 3, но в высоту пика вносят поправку согласно формулам п. 14. Однако эту поправку $\%h_j$ определяют не графически, а берут из таблицы, приведенной в п. 18.

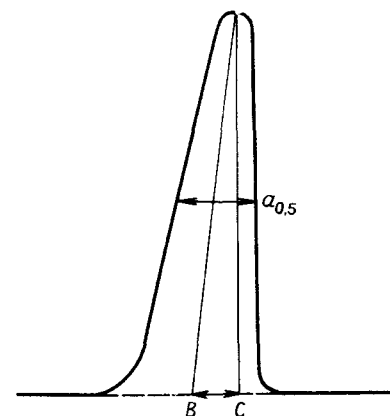


Рис. XII.13. Оценка степени асимметрии пика.

Примечание. Таким способом можно проводить расчеты в том случае, если асимметричность пика, определяемая отношением $BC/2\sigma$, меньше 0,83; в данном случае BC представляет собой расстояние между точками пересечения высоты и медианы пика с нулевой линией (рис. XII.13).

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 298.

18. Поправка $\%h_j$ на влияние асимметричного пика

d_σ	Коэффициент асимметричности (пологая сторона пика)								
	0,83	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,00
2,0	9,7	10,2	10,4	10,8	11,2	11,7	12,3	12,8	13,5
2,1	8,2	8,5	8,8	9,1	9,4	9,7	10,1	10,5	11,0
2,2	6,8	7,1	7,3	7,5	7,8	8,0	8,3	8,6	8,9
2,3	5,7	5,8	6,0	6,1	6,3	6,5	6,7	6,9	7,1
2,4	4,6	4,7	4,9	5,0	5,1	5,2	5,4	5,5	5,6
2,5	3,8	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,3	4,4
2,6	2,9	3,0	3,1	3,1	3,2	3,2	3,3	3,3	3,4
2,7	2,3	2,3	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	2,6
2,8	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	—	2,0
2,9	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	—	—	—	1,5
3,0	1,0	1,0	1,1	—	—	—	—	—	1,1

d_σ	Коэффициент асимметричности (крутая сторона пика)							
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,83
2,0	14,4	15,2	16,3	17,5	19,4	22,2	26,0	—
2,1	11,6	12,2	12,9	13,6	14,7	16,2	18,6	21,0
2,2	9,3	9,7	10,1	10,6	11,2	12,0	12,9	14,8
2,3	7,4	7,6	7,9	8,2	8,5	8,9	9,4	10,5
2,4	5,8	5,9	6,1	6,2	6,5	6,7	7,0	7,5
2,5	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0	5,2	5,5
2,6	3,4	3,5	3,6	3,7	3,7	3,8	3,9	4,0
2,7	—	2,6	2,7	2,8	2,8	2,8	2,9	3,0
2,8	—	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,2
2,9	—	—	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
3,0	—	—	—	—	—	1,1	1,2	1,2

19. Количественный анализ по методу абсолютной калибровки. Этот метод можно применять после предварительного установления количественной зависимости между содержанием определяемого компонента, вводимым в колонку, и площадью (или соответственно высотой) его пика. Количественная зависимость может быть задана посредством коэффициента пропорциональности или графика.

а. Расчет с использованием коэффициента пропорциональности:

$$C_i = \frac{k_i S_i}{m} 100; \quad C_i = \frac{k_i S_i}{V} 100$$

где C_i — содержание компонента i в пробе, масс. или об. $\%$; S_i — площадь его пика; m — масса пробы; V — объем пробы; k_i — коэффициент пропорциональности (абсолютный калибровочный коэффициент).

Методика определения. Приготавливают смесь с заданным содержанием анализируемого компонента, близким к его содержанию в анализируемом объекте; приготовленную смесь хроматографируют, вводя в колонку строго определенный объем пробы m полученной смеси; определяют площадь полученного пика и рассчитывают коэффициент k_i ; анализируют неизвестную смесь, которую вводят в хроматограф с тем же объемом пробы m , что и выше; поскольку k_i и m известны из предварительной калибровки, измеряют площадь пика и проводят расчет по соответствующей формуле.

б. Анализ с использованием калибровочного графика. В этом случае достигается более высокая точность определения.

Методика определения. Приготавливают несколько растворов с различным известным (массовым или объемным) содержанием определяемого соединения; приготовленные

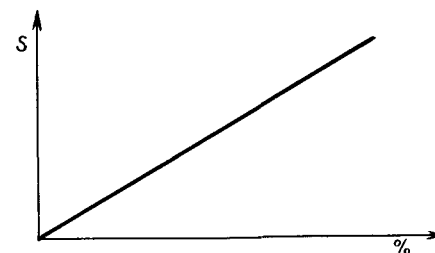


Рис. XII.14. Общий вид калибровочного графика (метод абсолютной калибровки).

растворы хроматографируют, вводя в колонку один и тот же объем пробы каждого раствора; определяют площади соответствующих пиков; строят, как показано на рис. XII.14, график зависимости $S = f(\%)$; анализируют

неизвестную смесь, вводя в колонку такой же объем пробы, что и объем калибровочных растворов; определяют площадь соответствующего пика и по графику находят его содержание в исходной смеси.

Примечание. Этот метод позволяет количественно определять любой компонент независимо от состава смеси в целом; применяется при анализе микропримесей.

Литература. Коган Л. А. Количественная газовая хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 117.

20. Количественный анализ по методу внутренней нормализации. В данном случае расчет проводится по формуле

$$C_i = \frac{S_i f_i}{\sum_{i=1}^n S_i f_i} 100 \quad \text{или} \quad C_i = \frac{\frac{S_i}{RWR_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{S_i}{RWR_i}} 100$$

где C_i — концентрация компонента i в исследуемой смеси, %; S_i — площадь соответствующего пика; f_i —

относительный поправочный коэффициент; $\sum_{i=1}^n S_i f_i$ — сумма

произведений площадей пиков на относительные поправочные коэффициенты для всех пиков хроматограммы; RWR_i — коэффициент относительной массовой чувствительности.

Методика определения. Исследуемую смесь хроматографируют; измеряют площади или высоты пиков на хроматограмме; уточняют величины площадей, умножая их на поправочные коэффициенты или деля на коэффициенты относительной чувствительности (которые определяют экспериментально, если не располагают предварительно установленными значениями); проводят расчет по приведенной выше формуле.

Примечание. Поправочные коэффициенты или коэффициенты относительной чувствительности могут быть абсолютными, относительными, массовыми, молярными или объемными.

В зависимости от вида использованного коэффициента конечный результат расчетов выражается в масс. %, об. % или моль. %.

Этот метод можно использовать как полуколичественный, если не принимать во внимание поправочные коэффициенты.

Очень важно, чтобы на хроматограмме были записаны пики всех компонентов, входящих в анализируемую смесь.

Воспроизводимость дозировки не обязательна.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 199.

21. Количественный анализ по методу внутреннего стандарта. Количественный анализ по методу внутреннего стандарта проводится расчетным или графическим способом.

а. Расчетный способ

$$C_i = \frac{S_i f_i M_{st}}{S_{st} M_m} 100$$

где C_i — концентрация компонента i в анализируемой смеси; S_i — площадь пика компонента i анализируемой смеси; f_i — относительный поправочный коэффициент, определяемый по отношению к стандарту; S_{st} — площадь пика стандарта; M_{st} — масса добавленного внутреннего стандарта; M_m — масса пробы анализируемой смеси, к которой добавлено определенное количество внутреннего стандарта.

Методика определения. Предварительно устанавливают относительный поправочный коэффициент; взвешивают определенное количество анализируемой смеси и прибавляют к нему предварительно взвешенное необходимое количество внутреннего стандарта. Это должно быть соединение, которое не содержится в анализируемой смеси, пик его должен быть хорошо разрешен, но должен находиться по возможности вблизи от пика определяемого компонента. Приготовленную таким образом смесь хроматографируют и проводят расчет по указанной выше формуле.

б. Графический способ. Приготавливают ряд смесей с возрастающим известным (массовым или объемным) содержанием определяемого компонента; к равным количествам каждой смеси прибавляют одно и то же количество

внутреннего стандарта, так чтобы его содержание в смесях было одинаковым; хроматографируют смеси и определяют отношения площадей пиков анализируемого компонента и стандарта; строят график, как показано на рис. XII.15, на

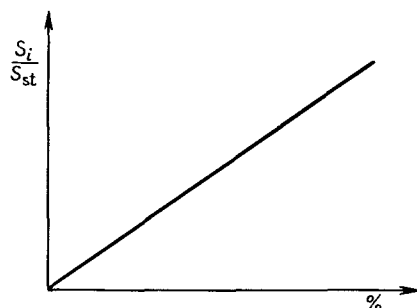


Рис. XII.15. Общий вид калибровочного графика (метод внутреннего стандарта).

котором процент определяемого соединения в смеси задается функцией $S_i/S_{st} = f(\%i)$; к анализируемой смеси прибавляют взвешенное определенное количество внутреннего стандарта, так чтобы его содержание было таким же, как и в калибровочных смесях; полученную смесь хроматографируют и по величине отношения находят по графику содержание определяемого компонента.

Примечание. Этот метод позволяет исключить необходимость строго воспроизводимого дозирования и одновременно позволяет определять компоненты анализируемой смеси независимо от присутствия или отсутствия пиков других компонентов на хроматограмме.

Рекомендуется как наиболее точный метод количественного анализа.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 204.

22. Количественный анализ методом стандартной добавки. Расчет проводят по формулам

$$C_i = \frac{M_{st}/M_m}{S_{st2}/S_{i2}f_1 - S_{st1}/S_{i1}f_1} 100$$

и

$$C_{st} = \frac{M_{st}/M_m}{\frac{S_{i1}}{S_{st1}} \frac{S_{st2}}{S_{i2}} - 1} 100$$

где C_i — концентрация компонента i в смеси; C_{st} — концентрация компонента, принятого за стандарт в исходной смеси (этот компонент используется как стандарт (добавка) при последующем количественном анализе; S_{st1} — площадь пика компонента, принятого за стандарт, на хроматограмме исходной смеси; S_{st2} — площадь пика компонента, принятого за стандарт, на хроматограмме смеси после добавления в нее стандарта, в качестве которого используется компонент, содержащийся в смеси; S_{i1} — площадь пика компонента i на хроматограмме исходной смеси; S_{i2} — площадь пика компонента i на хроматограмме смеси, в которую введен стандарт; f_i — относительный (или абсолютный) поправочный коэффициент для компонента i .

Методика определения. Хроматографируют исходную смесь; рассчитывают площади пиков на хроматограмме; к определенному количеству смеси M_m прибавляют известное количество одного из компонентов смеси, принятого за стандартный, M_{st} , и вновь проводят хроматографирование смеси; определяют площади пиков на второй хроматограмме и проводят расчет по приведенным выше формулам.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 205.

23. Абсолютные поправочные коэффициенты — коэффициенты пропорциональности между количеством соединения, введенным в хроматограф, и интенсивностью сигнала детектора. Они зависят от типа и конструкции детектора, природы анализируемого соединения и условий анализа. С введением этих коэффициентов количественный хроматографический параметр (высота, площадь) в условиях эксперимента становится пропорциональным только количеству соответствующего соединения:

$$K_i = m_i/S_i$$

где K_i — абсолютный поправочный коэффициент для компонента i ; m_i — его количество (масса, объем или процентное содержание); S_i — площадь пика, соответствующего этому компоненту.

Методика определения. Приготавливают смесь строго определенных количеств (по массе или объему) анализируемых компонентов; содержание компонентов в модельной смеси должно быть по возможности близким к составу анализируемой смеси; проводят хроматографическое разделение определенного объема (или массы) модельной смеси; рассчитывают количество введенного в хроматограф данного компонента смеси по формуле

$$m_i = M(q_i/Q)100$$

где m_i — количество компонента i , введенное в хроматограф; M — количество всей смеси, введенной в хроматограф; q_i — содержание компонента i в модельной смеси; Q — общее количество приготовленной модельной смеси; измеряют площади пиков компонентов и по приведенной выше формуле рассчитывают поправочные коэффициенты.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 129.

24. Относительные поправочные коэффициенты — абсолютные поправочные коэффициенты для компонентов данной смеси, отнесенные к значению одного из них, принятого за стандартный. Рассчитывается по формуле

$$f_i = m_i S_{st} / m_{st} S_i \quad \text{или} \quad f_i = a_i S_{st} / a_{st} S_i$$

где f_i — относительный поправочный коэффициент для компонента i ; $f_{st} = 1$; m_i — масса введенного в хроматограф компонента i смеси; m_{st} — масса введенного в хроматограф компонента, принятого за стандарт; S_i — площадь пика компонента i ; S_{st} — площадь пика компонента, принятого за стандарт; a_i — содержание в смеси компонента i , масс. %; a_{st} — содержание в смеси компонента, принятого за стандарт, масс. %.

Методика определения. Приготавливают смесь соедине-

ний, содержащихся в анализируемой смеси; количественный состав модельной смеси должен быть близок к составу анализируемой смеси; хроматографируют модельную смесь и измеряют площади соответствующих пиков; один из пиков принимают за стандартный и проводят расчет по одной из приведенных выше формул.

Примечание. При проведении расчетов удобнее оперировать с процентным содержанием компонентов, так как при этом устраняются погрешности в определении количеств этих компонентов, введенных в хроматограф.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. — Л.: Химия, 1978, с. 200.

25. Мольные поправочные коэффициенты. Эти коэффициенты используют в тех случаях, когда конечные результаты расчетов по тем или иным причинам желательно получить в молях или в мольных процентах.

$$f_i^{\text{mol}} = N_i S_{st} / S_i N_{st} \quad \text{или} \quad f_i^{\text{mol}} = b_i S_{st} / b_{st} S_i$$

где f_i^{mol} — мольный поправочный коэффициент; N_i — число молей введенного в хроматограф компонента i ; N_{st} — число молей введенного в хроматограф компонента смеси, принятого за стандарт; S_i — площадь пика компонента i ; S_{st} — площадь пика компонента, принятого за стандарт; b_i — содержание в смеси компонента i , моль. %; b_{st} — содержание в смеси компонента, принятого за стандарт, моль. %.

Литература. Коган Л. А. Количественная хроматография. — М.: Химия, 1975, с. 128.

25а. Зависимость между массовым и мольным поправочными коэффициентами. Определяется следующим соотношением:

$$K_{T(i)} = K_{M(i)} (M_i/M)$$

где $K_{T(i)}$ — массовый поправочный коэффициент; $K_{M(i)}$ — мольный поправочный коэффициент; M_i — молекулярная масса компонента i ; M — молекулярная масса того компонента, для которого коэффициенты $K_{T(i)}$ и $K_{M(i)}$ приняты за единицу.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 163.

26. *Зависимость абсолютного поправочного коэффициента от параметров опыта.* Определяется следующим соотношением:

$$K_i = \omega_R F / \omega q$$

где K_i — абсолютный поправочный коэффициент; ω — чувствительность детектора по Портеру; ω_R — чувствительность регистрирующего прибора; q — скорость движения ленты в регистрирующем приборе; F — объемная скорость газа-носителя (только для концентрационных детекторов; для потоковых детекторов $F = 1$).

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 129.

27. *Зависимость относительного поправочного коэффициента от параметров опыта.* Определяется следующим соотношением:

$$f_i = \omega_{st} / \omega_i$$

где f_i — относительный поправочный коэффициент; ω_i — чувствительность детектора к компоненту i смеси; ω_{st} — чувствительность детектора к компоненту, принятому за стандарт.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 129.

28. *Коэффициент относительной массовой чувствительности.* Представляет собой величину, обратную относительному поправочному коэффициенту. Рассчитывается по формуле

$$RWR_i = S_i a_{st} / S_{st} a_i$$

где RWR_i — коэффициент относительной массовой чувствительности; S_i — площадь пика компонента i ; S_{st} — площадь пика, принятого за стандарт; a_i и a_{st} — содержание в смеси компонента i и компонента, принятого за стандарт, масс. %.

Определение коэффициента проводят так же, как указано в п. 24.

Литература. Столяров Б. В., Савинов И. М., Витенберг А. Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии — Л.: Химия, 1978, с. 200.

29. *Коэффициент относительной мольной чувствительности.* Представляет собой величину, обратную мольному поправочному коэффициенту. Рассчитывается по формуле

$$RWR_i = S_i b_{st} / S_{st} b_i$$

где RWR_i — коэффициент относительной мольной чувствительности; S_i — площадь компонента i ; S_{st} — площадь компонента, принятого за стандарт; b_i и b_{st} — содержание в смеси компонента i и компонента, принятого за стандарт, моль. %.

30. *С-фактор (коэффициент Онкиехонга).* Используется как поправочный коэффициент при количественном анализе преимущественно углеводородов. Рассчитывается по формуле

$$C = M_m / 12n$$

где C — С-фактор; M_m — молекулярная масса соединения; n — число атомов углерода в его молекуле.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 240.

31. *Расчет поправочных коэффициентов для плотномера.* Поправочные коэффициенты для указанного детектора рассчитываются по формуле

$$f_i = M_i / (M_i - M_g)$$

где f_i — относительный поправочный коэффициент; M_i — молекулярная масса компонента i ; M_g — молекулярная масса газа-носителя.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 251.

32. Расчет результатов количественного определения для плотномера. Расчет проводится по формуле

$$C_i = \frac{S_i / (M_i - M_g)}{\sum_{i=1}^n [S_i / (M_i - M_g)]} 100$$

где C_i — содержание компонента i в исследуемой смеси, об. %; S_i — площадь компонента i ; M_i — его молекулярная масса; M_g — молекулярная масса газа-носителя, или

$$C_i = \frac{S_i M_i / (M_i - M_g)}{\sum_{i=1}^n [S_i M_i / (M_i - M_g)]} 100$$

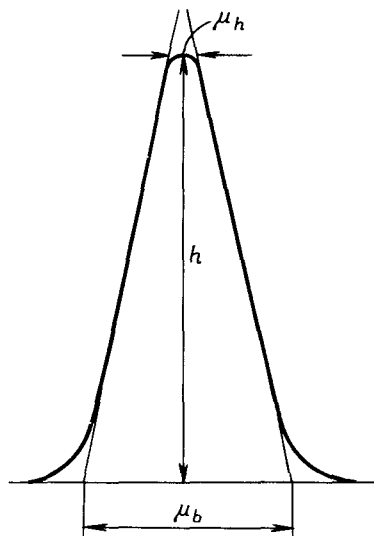


Рис. XII.16. Определение площадей пиков при перегрузке колонки.

где C_i — содержание компонента i в исследуемой смеси, масс. %. Остальные обозначения те же.

Литература. Бражников В. В. Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии. — М.: Наука, 1974, с. 137.

33. Определение площади пика при «перегруженном» ионизационном детекторе (рис. XII.16).

$$S = \mu_h^2 h / 2 (\mu_b - \mu_h) + 3\%$$

где S — площадь пика при «перегруженном» ионизационном детекторе; h — высота пика; μ_b — ширина пика при основании; μ_h — ширина пика на высоте h .

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, с. 215.

XIII. МОДИФИЦИРОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ И АДсорбЕНТОВ

1. Силилирование триметилхлорсиланом в газовой фазе. Сухой инертный газ, насыщенный парами триметилхлорсилана, пропускают через трубку, в которую насыпан предварительно высушенный носитель. В процессе силилирования трубку-реактор нагревают в трубчатой печи.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 97.

2. Силилирование триметилхлорсиланом в жидкой фазе. Сухой носитель помещают в толстостенную стеклянную ампулу и приливают к нему раствор триметилхлорсилана в бензоле, запаивают в ампулу и нагревают несколько часов при температуре выше точки кипения силилирующего реагента (57,3 °C), соблюдая соответствующие меры безопасности.

После завершения реакции ампуле дают охладиться, после чего ее осторожно вскрывают. Жидкую фазу декантируют, а носитель нагревают под тягой при температуре выше 150 °C, чтобы удалить $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, которые кипят при 98,9 и 100,4 °C соответственно.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 98.

3. Силилирование диметилхлорсиланом.

а. Носитель обрабатывают последовательно концентрированной соляной кислотой, дистиллированной водой и метанолом и высушивают при 110 °C; навеску носителя (50 г) перемешивают в течение 10 мин с 250 см³ 5%-ного раствора диметилхлорсилана в сухом толуоле, затем отделяют от

жидкой фазы декантацией и высушивают сначала под вакуумом при комнатной температуре, а затем при 110 °C.

Литература. Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. — София: Техника, 1974, с. 215.

б. Твердый носитель просеивают и отбирают нужную фракцию. К 30 г носителя приливают такое количество концентрированной соляной кислоты, чтобы он был покрыт слоем жидкости, и оставляют на ночь. После этого носитель промывают 3—4 раза водой, причем каждую порцию декантируют после часовой выдержки. Затем проводят 8—10-кратную промывку дистиллированной водой; на последних этапах промывки сливаемая вода должна быть прозрачной и не должна содержать порошкообразных частиц.

Носитель отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром, промывают последовательно метанолом и ацетоном, сушат 30 мин на воздухе, а затем в термостате при 80—90 °C.

К еще горячему носителю приливают 200 см³ 5%-ного раствора диметилхлорсилана в толуоле. Сосуд с суспензией подключают к вакуумному насосу и вакуумируют в течение нескольких минут, чтобы удалить пузырьки воздуха из пор материала. После отключения вакуума выжидают 5 мин, затем суспензию отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром. Носитель на фильтре должен быть все время покрыт жидкостью. Следите, чтобы через него не просасывался воздух!

Носитель промывают на фильтре 500 см³ сухого толуола, а затем метанолом, переносят на фильтровальную бумагу и сушат сначала на воздухе, затем в термостате при 80—90 °C.

Литература. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970, с. 263.

4. Силилирование гексаметилдисилазаном.

а. Носитель просеивают, отбирают нужную фракцию, отмывают от пылевидных частиц и высушивают под ваку-

умом при 150 °С. К навеске (25 г) еще горячего материала приливают 80 см³ петролейного эфира (60—80 °С) и 15 см³ гексаметилдисилазана. Смесь кипятят в течение часа на водяной бане в колбе с обратным холодильником, закрытым трубкой с хлоридом кальция. Далее к смеси прибавляют 2 см³ *n*-пропанола. Он реагирует с избыточным гексаметилдисилазаном с образованием (CH₃)₃SiOC₃H₇, который также взаимодействует с гидроксильными группами носителя, выдерживают 30 мин и вновь кипятят около часа. По окончании обработки жидкость декантируют, а твердый материал промывают двумя порциями по 50 см³ петролейного эфира, 50 см³ *n*-пропанола и вновь двумя порциями петролейного эфира, фильтруют и сушат 2 ч на водяной бане в атмосфере азота.

Литература. Bohemen J., Langer S. H., Perrett R. H., Purnell J. H. J. Chem. Soc., 1960, 2444.

6. В колбу помещают 25 г хорошо высушенного твердого носителя, приливают к нему петролейный эфир и 7 см³ гексаметилдисилазана. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают при 60—80 °С в течение 10 (носители типа хромосорба Р) или 6 ч (носители типа хромосорба W). По окончании обработки жидкость отделяют декантацией и промывают носитель несколько раз *n*-пропанолом и петролейным эфиром, фильтруют и сушат при нагревании под вакуумом. В процессе реакции расходуется всего около 10% гексаметилдисилазана, вследствие чего раствор можно использовать для обработки новой порции носителя.

Литература. Яшин Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения. — М.: Химия, 1976, с. 97.

5. Силилирование γ -аминопропилтриэтоксисиланом (C₂H₅O)₃SiCH₂CH₂CH₂NH₂. Носитель помещают в двугорлую колбу с круглым дном, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, и прибавляют к нему по каплям 5%-ный раствор γ -аминопропилтриэтоксисилана в абсолютном бензоле. Полученную смесь кипятят на водяной бане в течение 5 ч, после чего носитель промывают

5—6 раз абсолютным бензолом, перемешивают и декантируют. Полученный модифицированный носитель сушат для устранения бензола в вакуумном эксикаторе в течение 6 ч и откачивают еще 6 ч при 200 °С и 0,133 Па. Полученный модифицированный носитель устойчив до 300—350 °С.

Литература. Данные лаборатории по хроматографии. Химический факультет МГУ.

6. Модифицирование носителя карбоваксом 20 М. Карбоваксом можно обрабатывать диатомовые носители любого типа.

Носитель экстрагируют в течение 1—3 нед 9 н. соляной кислотой в аппарате Сокслета до получения светло-желтого экстракта. После этого промывают до нейтральной реакции дистиллированной водой и высушивают. Отсеивают пыль и на фракцию 80—100 меш наносят 5% карбовакса 20 М. С этой целью носитель смешивают с раствором карбовакса 20 М (5% массы носителя) в дихлорметане, выдерживают ночь, после чего растворитель удаляют. Затем вновь добавляют растворитель, выдерживают 1 ч и удаляют растворитель. Эту процедуру повторяют несколько раз с тем, чтобы карбовакс равномерно распределился по носителю. Обработанный таким образом носитель насыпают в трубку, закрывают оба ее конца пробками из стеклянной ваты и помещают в трубчатую печь, где в течение 30 мин продувают при постоянной температуре азотом (200 см³/мин). Затем скорость продувки снижают до 5 см³/мин, а температуру печи постепенно (в течение 2 ч) поднимают до 270—280 °С и поддерживают на этом уровне в продолжение 20 ч. Печь охлаждают до комнатной температуры, а носитель переносят в аппарат Сокслета, экстрагируют последовательно метанолом и дихлорметаном в продолжение 7 сут и высушивают. После чего носитель можно использовать.

Примечание. На обработанных таким образом носителях можно проводить разделение пестицидов.

Литература. Winterlin W. L., Moseman R. F. J. Chromatogr., 153, p. 409 (1978).

7. *Обработка силикагеля, применяемого для очистки этилена.* Силикагель (марки АСК) измельчают и отделяют фракцию 0,25—0,50 мм. Промывают ее горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и сушат при 120—142 °С до постоянной массы, а затем выдерживают 3—4 ч при 170 °С в сушильном шкафу, после чего помещают в эксикатор и дают остыть. Обработанный таким образом силикагель помещают в колонку и пропускают через нее в течение 2 ч при 120—150 °С сухой газ-носитель.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 52.

8. *Обработка оксида алюминия, применяемого для очистки пропилена.* Активированный оксид алюминия А-1 (гранулированный) просеивают и отбирают фракцию 0,25—0,50 мм. В колбе объемом 500 см³ приготавливают раствор КОН (3% от массы Al₂O₃), причем объем воды, необходимой для получения раствора, определяют из расчета 80 см³ на каждые 100 г оксида алюминия. В раствор всыпают отобранную фракцию и первые 30 мин смесь перемешивают, потряхивая колбу, после чего ее оставляют на 5—6 ч.

Далее оксид алюминия отфильтровывают и сушат 3—4 ч в сушильном шкафу при 250 °С, затем помещают в эксикатор, а после того как он остынет, засыпают в колонку, где нагревают 2 ч при 200 °С в токе сухого газа-носителя.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 52.

9. *Обработка молекулярных сит, применяемых для очистки бутилена, изобутана и метана от примеси н-бутана.* Молекулярное сито 5А измельчают и просеивают, отбирают фракцию 0,25—0,50 мм и помещают ее в стеклянную ампулу объемом 250 см³ и нагревают 5 ч при 270—300 °С и остаточном давлении 1333 Па (10 мм рт. ст.). Вакуумный насос периодически выключают на 10—15 мин. В результате такой обработки из молекулярного сита удаляют воду и другие адсорбированные вещества. Обработанное описан-

ным методом сито хранят в запаянной ампуле, чтобы избежать попадания в него влаги.

Молекулярное сито можно регенерировать повторным нагреванием до 150—300 °С.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 53.

10. *Активный уголь, применяемый для очистки метана.* Активный уголь СКТ размельчают и отбирают фракцию 0,25—0,50 мм. Эту фракцию сушат 4—5 ч в сушильном шкафу до постоянной массы при 180 °С, после чего засыпают в толстостенную ампулу, которую помещают в электрическую печь, где выдерживают 5 ч при 300 °С и остаточном давлении 660—670 Па (около 5 мм рт. ст.). Далее уголь помещают в эксикатор, где дают ему остыть, после чего засыпают в колонку.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 54.

11. *Обработка носителя нитратом серебра.* В чашку объемом 150 см³ помещают 8 г нитрата серебра и растворяют в 24 г этиленгликоля. Эти операции рекомендуется проводить при ограниченном доступе света, чтобы избежать разложения нитрата серебра. Для полного растворения необходимо слабое нагревание при перемешивании, но раствор не следует перегревать.

Полученный раствор разводят трехкратным объемом ацетона и переливают в колбу, содержащую 100 г сухого диатомового носителя. После 20—25-минутного встряхивания ацетон упаривают.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 56.

12. *Обработка широкопористого стекла.* Натриево-боросиликатное стекло ДВ-1 нагревают 24 ч при 650 °С и 74 ч при 570 °С, измельчают и отбирают фракцию 0,25—0,50 мм. Отобранную фракцию стекла нагревают с 3 М HCl в течение 24 ч при 55 °С. После этого стекло промыва-

ют дистиллированной водой до отрицательной реакции на анионы хлора, сушат в сушильном шкафу и обрабатывают 0,5 М NaOH при 16 °С в течение 12 ч. В результате такой обработки поверхность стекла становится пористой (средний радиус пор 600—900 Å, удельная поверхность около 10—14 м²/г). Стекло промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивают при 120 °С.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 56.

13. Расчет содержания данного компонента в смеси при применении метода вычитания. Если один из двух компонентов, которые дают на хроматограмме общий (неразрешенный) пик, можно устранить, то содержание компонентов рассчитывают по формулам

$$P_1 = f_1(S_{1j} - g_1 S_{st})/S_{st} = f_1(S_{1j}/S_{st} - g_1)$$

и

$$P_j = f_j(S_j/S_{st}) = f_j g_j$$

где P_1 — содержание в смеси вычитаемого компонента; P_j — содержание невычитаемого компонента; f_1 — поправочный коэффициент для невычитаемого компонента; f_j — поправочный коэффициент для вычитаемого компонента; S_{1j} — площадь общего пика; S_{st} — площадь пика внутреннего стандарта; S_j — площадь пика вычитаемого компонента;

$$g_1 = S_1/S_{st}; \quad g_j = S_j/S_{st}$$

Методика определения. В смесь вводят внутренний стандарт и хроматографируют без вычитания компонента; хроматографируют смесь, вычитая предварительно определенный компонент с помощью подходящей предколонки; измеряют площади нужных пиков и проводят расчет по приведенным выше формулам.

Литература. Березкин В. Г. Химические методы в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1980, с. 142.

XIV. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Реактивы для силилирования

Реактив	Формула	Область применения
1,1,1,3,3,3-Гексаметилдисилазан (HMDS)	$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	Спирты, фенолы, углеводы, амины, аминокислоты, стероиды, желчные кислоты
Триметилхлорсилан (TMCS)	$(CH_3)_3SiCl$	Та же; более слабый реактив
N,O-Бис(триметилсилил)ацетамид (BSA)	$(CH_3)_3SiN=C(CH_3)OSi(CH_3)_3$	Та же, что и у HMDS; более сильный реактив
N,O-Бис(триметилсилил)трифторацетамид (BSTFA)	$(CH_3)_3SiN=C(CF_3)OSi(CH_3)_3$	Подобен BSA
N-(Триметилсилил)ацетамид (TMSA)	$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	Преимущественно амины и углеводы
N-(Триметилсилил)-N-метилацетамид (TMSMA)	$CH_3CONSi(CH_3)_3$ CH ₃	Карбоновые кислоты и аминокислоты
N-(Триметилсилил)-N-метилтрифторацетамид (MSTFA)	$CF_3CONSi(CH_3)_3$ CH ₃	Карбоновые кислоты, кетоны, аминокислоты, амины, спирты, тиолы, стероиды, углеводы
N-(Триметилсилил)имидазол (TSIM)	$(CH_3)_3Si-N \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown \end{array}$	Стероиды, спирты, фенолы, гликоли, углеводы, гидроксилмины, гидроксикислоты, аминокислоты, барбитураты
N-(Триметилсилил)-диэтиламин (TMSDEA)	$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$	Ароматические кислоты и аминокислоты
N-(Триметилсилил)-диметиламин (TMSDMA)	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	Та же, что и у TMSDEA; более сильный реактив

Реактив	Формула	Область применения
Изопропенилокситриметилсилан (IPOTMS)	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$ CH_3	Спирты, фенолы, стерины, диолы
1,1,3,3-Тетраметилдисилазан (TMDS)	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{NH}$	Та же, что и у HMDS
Диметилхлорсилан (DMCS)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	Та же, что и у TMCS
N,O-Бис(диметилсилил)ацетамид (BDSA)	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHN}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{OSiH}(\text{CH}_3)_2$	Та же, что и у TMDS; более сильный реактив
трет-Бутилдиметилхлорсилан (BuDMCS)	$(\text{CH}_3)_2\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	Углеводы, нуклеозиды, стероиды
1,3-Бис(хлорметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилазан (CMTMDS)	$[(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$	Углеводы
Хлорметилдиметилхлорсилан (CMCDMCS)	$(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	
Бромметилдиметилхлорсилан (BMDMCS)	$(\text{BrCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$	

Литература. Лурье А. А. Хроматографические материалы. — М.: Химия, 1978, с. 358.

2. Реактивы для ацилирования

Реактив	Формула	Область применения
Трифторуксусный ангидрид (TFAA)	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	Обладает сильным ацилирующим действием
Пентафторпропионовый ангидрид (PFPA)	$(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$	Амины, спирты, фенолы
Гептафтормасляный ангидрид (HFBA)	$(\text{C}_3\text{F}_7\text{CO})_2\text{O}$	Та же, что и у PFPA
N-Ацетилимидазол (AI)	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)$	Амины, аминокислоты, гидроксисоединения
N-Трифторацетилимидазол (TFAI)	$\text{CF}_3\text{CO}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)$	

Реактив	Формула	Область применения
N-Пентафторпропионилимидазол (PFPI)	$\text{C}_3\text{F}_5\text{CO}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)$	
N-Гептафторбутирилимидазол (HFBI)	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)$	
N-Пентафторбензоилимидазол (PFBI)	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)$	
N-Метилбис(трифторацетамид) (MBTFA)	$\text{CH}_3\text{N}(\text{COCF}_3)_2$	Амины, гидроксипроизводные и производные тиолов

Литература. Лурье А. А. Хроматографические материалы. — М.: Химия, 1978, с. 358.

2. Реактивы для этерификации

Реактив	Формула	Область применения
Метанол — BF_3 (14%)		Получение метиловых эфиров жирных кислот
Метанол — BCl_3 (10%)		Та же; более устойчив при хранении
2-Хлорэтанол — BCl_3 (10%)		Жирные кислоты, пестициды, гербициды
N,N-Диметилформамид—диметилацеталь (DMF—DMA)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OCH}_3)_2$	Получение метиловых эфиров жирных кислот, аминокислот, фенолов, альдегидов
N,N-Диметилформамид-диэтилацеталь	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	
N,N-Диметилформамид-динеопентилацеталь (DMF—DNA)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}[\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	Способствует алкилированию кислот, амидов, тиолов в присутствии спиртов, но сам не алкилирует

Реактив	Формула	Область применения
N,N-Диметилформамид-этиленацеталь	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array} $	Для 3-кетостероидов
n-Бутилборная кислота (NBBA)	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{B}(\text{OH})_2$	Циклические производные 1,2- и 1,3-дифункциональных производных кислот, спиртов и др.
Метанол — HCl Метилат натрия — метанол		Жирные кислоты Получение сложных эфиров глицеридов
Гидроксидтриметиламин (ТМАН)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$	Барбитураты, фенолы, алкалоиды и другие природные соединения с водородом при атоме азота

Литература. Лурье А. А. Хроматографические материалы. — М.: Химия, 1978, с. 361.

4. Общая методика получения силильных производных. Пробу исследуемого соединения или смесь 5—10 мг этого соединения и 1 см³ реактива TRI—SIL (гексаметилдисилазан + триметилхлорсилан + пиридин в отношении 3:1:9) встряхивают в закрытом сосуде в течение 30 с. Если при этом не удастся получить гомогенный раствор, смесь нагревают до 75—85 °С и после 5-минутной выдержки хроматографируют.

Примечание Обычно все реактивы, используемые для получения производных проб, чувствительны к воздействию влаги и легко гидролизуются. Поэтому реакции необходимо проводить в сухих сосудах с сухими растворителями, исключив возможность попадания в них влаги из воздуха.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 216.

5. Получение силильных производных углеводов. В 1 см³ безводного пиридина растворяют 10 мг образца, добавляют смесь 0,2 см³ HMDS и 0,1 см³ TMCS и энергично встряхивают примерно 30 с до полного растворения компонентов; при необходимости нагревают. Спустя 5 мин проводят хроматографическое разделение.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 217.

6. Силильные производные стероидов. К 0,2—0,4 см³ BSA добавляют 0,1—5 мг исследуемого образца. Если не удастся получить гомогенный раствор, прибавляют 0,1—0,2 см³ пиридина и нагревают смесь до 60 °С. В зависимости от характера пробы реакция может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов. После завершения реакции пробу хроматографируют.

Примечание. Для замещения пространственно-незатрудненных групп используют реактив BSA. Для замещения пространственно-среднезатрудненных групп целесообразно использовать BSA + TMCS (5:1). В этом случае реакция продолжается 6—24 ч при комнатной температуре и 3—6 ч при 60 °С. Для замещения пространственно-затрудненных групп применяется реактив BSA + TMCS + TSIM (3:2:3). При температуре 60—80 °С реакция продолжается 6—24 ч.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 218.

7. Получение производных аминокислот. В 0,1 см³ ацетонитрила растворяют 1 мг образца и добавляют 0,2 см³ TSIM. Смесь выдерживают 3 ч в закрытом сосуде при 60 °С, затем в зависимости от целей анализа добавляют 0,1 см³ HFBI или TEAL. Смесь выдерживают еще 30 мин при 60 °С, после чего отбирают пробу и вводят ее в хроматограф.

Примечание. Реактив TSIM силилируют только гидроксильные группы, не затрагивая аминогрупп, которые ацилируют дополнительно.

Одновременную защиту карбоксильной и аминогрупп можно осуществить, обрабатывая исследуемые образцы N,N-диметилформамиддиметил-ацеталем. При этом карбоксильные группы дают метиловые сложные эфиры, а аминогруппы — N-диметиламинотильные производные.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 219.

8. Получение производных жирных кислот.

а. Около 25 г жирной кислоты растворяют в 2 см³ бензола и смешивают с 2 см³ реактива бутанол — ВТФ (14%), кипятят 3 мин на водяной бане, после чего добавляют 1 см³ воды. Для проведения анализа отбирают верхний слой бензола, содержащий эфиры жирной кислоты.

б. Пробу обрабатывают диметилформамиддиалкилацеталем при 60 °С в течение 10 мин, после чего хроматографируют. Плохорастворимые пробы обрабатывают смесью реактива с пиридином (1:1).

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 220.

XV. РЕАКЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1. Эффективность ряда осушителей

Осушитель	Остаточное содержание паров воды в 1 л воздуха после высушивания при 25 °С, мг
CaCl ₂ (плавленный)	0,36
CaCl ₂ (гранулы)	0,14—0,25
Al ₂ O ₃	0,003
Mg(ClO ₄) ₂ · 3H ₂ O	0,002
Mg(ClO ₄) ₂	0,0005
P ₂ O ₅	0,000025

Литература. Иванова Н. Т., Франгулян Л. А. Газохроматографический анализ нестабильных и реакционноспособных соединений. — М.: Химия, 1979, с. 46.

2. Реактивы, используемые для абсорбции некоторых углеводов

Углеводород	Реактив
Этилен	20% HgSO ₄ + 20% H ₂ SO ₄ ; 4% Ag ₂ SO ₄ + 95% H ₂ SO ₄
Пропилен	20% HgSO ₄ + 20% H ₂ SO ₄ ; 4% Ag ₂ SO ₄ + 95% H ₂ SO ₄ ; 95% H ₂ SO ₄ ; насыщ. раствор (CH ₃ COO) ₂ Hg
Изобутилен	20% HgSO ₄ + 20% H ₂ SO ₄ ; 4% Ag ₂ SO ₄ + 95% H ₂ SO ₄ ; 60% H ₂ SO ₄ ; насыщ. раствор (CH ₃ COO) ₂ Hg
Пентен-2	20% HgSO ₄ + 20% H ₂ SO ₄ ; 4% Ag ₂ SO ₄ + 95% H ₂ SO ₄ ; 95% H ₂ SO ₄
Гептен-2	20% HgSO ₄ + 20% H ₂ SO ₄ ; 4% Ag ₂ SO ₄ + 95% H ₂ SO ₄ ; 95% H ₂ SO ₄

Углеводород	Реактив
4-Метилциклогексен	20% HgSO_4 + 20% H_2SO_4 ; 95% H_2SO_4 ; 4% Ag_2SO_4 + 95% H_2SO_4
Бензол	4% Ag_2SO_4 + 95% H_2SO_4
Толуол	4% Ag_2SO_4 + 95% H_2SO_4 ; 95% H_2SO_4
n-Ксилол	4% Ag_2SO_4 + 95% H_2SO_4 ; 95% H_2SO_4
Ацетилен	20% HgSO_4 + 20% H_2SO_4 ; насыщ. раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$; 4% Ag_2SO_4 + 95% H_2SO_4

Примечание. Перечисленные реактивы полностью (100%) абсорбируют соответствующие углеводороды.

1 см³ раствора реактива наносят на 1 г диатомита (80—100 меш).

Литература Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. — М.: Наука, 1966, с. 79.

3. Реактивы, используемые для абсорбции при применении метода вычитания

Вычитаемое соединение	Реактив
n-Парафины	Молекулярные сита, карбамид
n-Олефины	
α-Олефины	
Ароматические углеводороды	Смесь перхлората ртути и соляной кислоты, оксид алюминия, 20% N,N-бис-(2-цианоэтил)формамид на твердом носителе
Эфиры карбоновых кислот	Карбамид; гидроксид натрия и калия; алюмогидрид лития; борогидрид лития; 3% H_3BO_3 + 20% карбовакса 20 М
Диены	Малеиновый ангидрид; хлормалеиновый ангидрид; полиоксиэтиленмалеиноат
Галогенопроизводные углеводороды	Нитрат серебра (алкилбромиды); версамид-900 (алкилхлориды)
Олефины	Бром; серная кислота; см. п. 3
Альдегиды	Гидросульфит натрия; o-дианизин; бензидин; раствор гидроксиламина в триэтаноламине; алюмогидрид лития; борогидрид лития

Вычитаемое соединение	Реактив
Кетоны	Гидросульфит натрия; бензидин; алюмогидрид лития; борогидрид лития; тринитрофталевоый ангидрид; семикарбазид; гидроксиламингидрохлорид
Серусодержащие соединения	Хлорид ртути
Вода	Карбид кальция
Спирты	H_3BO_3 ; тригексилциклоборат; гидрид кальция; алюмогидрид лития; борогидрид лития; 3% гидроксида лития + 10% полиэтиленгликоля на твердом носителе
Амины	H_3PO_4
Кислоты	Гидроксид натрия или калия; оксид цинка
Эпоксисоединения	H_3BO_3 ; H_3PO_4 ; алюмогидрид лития; борогидрид лития
Ацетилен	5% AgNO_3 на хромосорбе
Органические основания	H_3PO_4

Литература. Березкин В. Г., Гавричев В. С., Коломиец Л. Н., Королев А. А., Липавский В. Н., Никитина Н. С., Татаринский В. С. Газовая хроматография в нефтехимии. — М.: Наука, 1975, с. 85.

4. Реактивы для концентрирования примесей

Основной компонент	Определяемая примесь	Колонка-концентратор	Хроматографическая колонка	Чувствительность, 10 ⁻⁴ %
Воздух	CO_2	Силикагель, адс. — 80 °C, дес. + 50 °C	Силикагель, 2 м	0,17
Воздух (кислород)	Ацетилен	То же	Силикагель, 65 см ³ /мин, 50 °C	0,13
Водород	N_2 , O_2 , CH_4 , CO	" "	Молек. сито 5А, 2 м, 80 см ³ /мин, 50 °C	1—5

Основной компонент	Определяемая примесь	Колонка-концентратор	Хроматографическая колонка	Чувствительность, $10^{-4}\%$
Водород	CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , углеводороды C_3 , C_2H_4	" "	Силикагель, 2 м, $80 \text{ см}^3/\text{мин}$, 50°C	0,1—0,3
Водород	Высшие углеводороды	Полиэтиленгликоль на хромосорбе, адс. -80°C , дес. $+50^\circ\text{C}$	Диметилсульфолан на хромосорбе, 4 м, $75 \text{ см}^3/\text{мин}$, 50°C	1—2
Этилен	Ацетилен	То же, дес. $+25^\circ\text{C}$	То же, но при $90 \text{ см}^3/\text{мин}$, 25°C	1
Воздух	Выхлопные газы	Тенакс GC, адс. 20°C , дес. 300°C с гелием	—	—

Литература. Березкин В. Г., Татаринский В. С. Газохроматографические методы анализа примесей. — М.: Наука, 1970, с. 142.

5. Реактивы для функционального анализа

Класс соединения	Реактив	Наблюдаемая окраска	Чувствительность, мкг
Спирты ($\text{C}_1—\text{C}_8$)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7—\text{HNO}_3$	Светло-синяя	20
Альдегиды ($\text{C}_1—\text{C}_6$)	Нитрат церия	Янтарная	100
	2,4-Динитрофенилгидразин	Желтый осадок	20
Кетоны ($\text{C}_3—\text{C}_8$)	Реактив Шиффа	Розовая	50
	2,4-Динитрофенилгидразин	Желтый осадок	20
Сложные эфиры ($\text{C}_1—\text{C}_5$)	Гидроксамат железа	Красная	40
Меркаптаны ($\text{C}_1—\text{C}_9$)	Нитропруссид натрия	Красная	50
	Изатин	Зеленая	100
	Ацетат олова	Желтый осадок	100

Класс соединения	Реактив	Наблюдаемая окраска	Чувствительность, мкг
Сульфиды ($\text{C}_1—\text{C}_{12}$)	Нитропруссид натрия	Красная	50
Амины ($\text{C}_1—\text{C}_4$)	Реактив Гинсберга	Оранжевая	100
	Нитропруссид натрия	Красная, переходящая в светло-синюю	50
Нитрилы ($\text{C}_2—\text{C}_5$)	Гидроксамат железа — пропиленгликоль	Красная	40
Ароматические соединения ($\text{C}_6—\text{C}_{10}$)	$\text{HCHO}—\text{H}_2\text{SO}_4$	Винно-красная	20
Алифатические соединения ($\text{C}_2—\text{C}_8$)	$\text{HCHO}—\text{H}_2\text{SO}_4$	Винно-красная	40
Алкилгалогениды ($\text{C}_1—\text{C}_5$)	AgNO_3 в этаноле	Белый осадок	20

Примечание. Приведенные реактивы используются с детектором, который не меняет пробу, например с катарометром. Для этого на выходе из детектора поток газа из колонки пропускают через соответствующий реактив, наблюдая за тем, какому пику хроматограммы отвечает положительная реакция того или иного реактива.

Литература. Березкин В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография. — М.: Наука, 1966, с. 166.

6. Приготовление реактивов для функционального анализа

Спирты	Бихромат калия: 10 капель $7,5 \text{ M HNO}_3$ + 1 капля 1%-ного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
	Нитрат церия: 5 капель нитрата церия + 5 капель воды
Альдегиды	Динитрофенилгидразин: 10 капель.
	Реактив Шиффа: свежеприготовленный, 10 капель
Алкилсульфиды	Изатин: 10 капель 1%-ного раствора изатина в концентрированной серной кислоте.

	<i>Нитропруссид натрия</i> : 10 капель 95%-ного этанола + 2 капли водного 5%-ного раствора KCN и 1%-ной NaOH; через 2—3 мин после пропускания пробы добавляют 5 капель 1%-ного раствора нитропруссид натрия
Алкилгалогениды	<i>Спиртовой раствор AgNO₃</i> : 10 капель 2%-ного раствора нитрата серебра в этаноле
Алкилнитрилы	<i>Гидроксамат железа</i> : 10 капель 1 н. H ₂ NON·HCl в пропиленгликоле + 2 капли 1 М КОН в пропиленгликоле; после пропускания потока газа через смесь ее нагревают до кипения и охлаждают, затем добавляют 1—2 капли 10%-ного раствора FeCl ₃
Амины	<i>Бензолсульфохлорид</i> (реактив Гинсберга): 5 капель пиридина + 1 капля 5%-ного раствора NaOH; после пропускания потока газа добавляют 1—2 капли бензолсульфохлорида. Первичные и вторичные амины дают желтое окрашивание, а третичные — от розового до пурпурного
Соединения ароматического ряда и олефины	<i>Нитропруссид натрия</i> : 10 капель воды + 2 капли ацетона + 1 капля 1%-ного раствора нитропруссид натрия; первичные амины дают красное окрашивание, вторичные — голубое
Сложные эфиры	<i>Формальдегид — серная кислота</i> : 10 капель конц. H ₂ SO ₄ + 1 капля 37%-ного раствора HCHO
	<i>Гидроксамат железа</i> : 10 капель 1 н. H ₂ NON·HCl в метаноле + 3—4 капли 2 М раствора КОН в этаноле. После прибавления реактива раствор становится синеватым. Пропускают поток газа и добавляют 5—6 капель 2 М HCl, а затем 1—2 капли 10%-ного раствора FeCl ₃
Кетоны	<i>Динитрофенилгидразин</i> : 10 капель
Меркаптаны	<i>Раствор AgNO₃ в этаноле</i> : 10 капель 2%-ного спиртового раствора AgNO ₃ .
	<i>Ацетат олова</i> : 10 капель насыщ. спиртового раствора (CH ₃ COO) ₂ Pb.
	<i>Изатин</i> : применяется так же, как при определении алкилсульфидов.
	<i>Нитропруссид натрия</i> : применяется так же, как при определении алкилсульфидов

Литература. Мерит Ч. Методы-спутники в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1972, с. 359.

7. Температура Кюри некоторых ферромагнитных сплавов, используемых в пиролитической газовой хроматографии

Металл или сплав	Состав, %	T, °C
Fe:Co	59:50	980
Fe	100	770
Fe:Ni	30:70	610
	40:60	590
	49:51	510
	55:45	440
Fe:Ni:Cr	48:51:1	420
Fe:Ni:Mo	17:79:4	420
Ni:Co	40:60	900
	67:33	660
Ni	100	358

Литература. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. — М.: Наука, 1972, с. 220.

XVI. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

1. Получение хлоридов металлов. В толстостенную стеклянную трубку, запаивную с одного конца, помещают примерно 0,20 г предварительно прокаленного оксида металла и к нему добавляют 0,8—1,0 мл тетрахлорметана, высушенного над пентоксидом фосфора. Содержимое трубки замораживают на бане с сухим льдом (диоксидом углерода), после чего трубку запаивают, доводят ее температуру до комнатной и помещают в трубчатую печь с регулируемой температурой. Температуру печи постепенно, примерно за 30 мин, повышают до 300—400 °C в зависимости от состава реакционной смеси. Реакция считается законченной, если в реакторе при температуре печи не осталось твердого оксида, т. е. весь оксид превратился в летучий хлорид металла. После того как температура трубки понизится до комнатной, ее осторожно открывают с одного конца. Перед вскрытием целесообразно вновь понизить температуру охлаждающей бани и соблюдать все необходимые меры предосторожности (работать в очках и т. д.).

Ряд хлоридов металлов кристаллизуется из тетрахлорметана, но некоторые остаются в растворенном виде.

Примечание. Если летучесть соответствующего хлорида металла недостаточна, его целесообразно хроматографировать не непосредственно, а в виде соответствующего хелата.

Литература. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. — М.: Мир, 1967, с. 117.

2. Получение гексафторацетилацетонатов металлов. Реакционную трубку с хлоридом металла (методику получения см. выше) охлаждают сухим льдом, прибавляют к хлориду 1 мл (предусмотрен необходимый избыток!) гексафторацетилацетона, а затем удаляют охлаждающую баню. О

начале реакции можно судить по выделению пузырьков хлороводорода. В зависимости от вида хлорида металла реакция может протекать спокойно или более бурно. В последнем случае гексафторацетилацетон необходимо добавлять по каплям.

Реакцию следует проводить в сухой атмосфере!

После прекращения реакции реакционную смесь нагревают в подходящем сосуде, снабженном обратным холодильником, до кипения, чтобы полностью удалить хлороводород и чтобы реакция прошла количественно. Реакционная смесь должна быть прозрачной, не должна содержать твердый остаток или муть. Ее разводят тетрахлорметаном до желаемого объема и сохраняют в запаивной ампуле, если анализ проводится через большой промежуток времени.

Литература. Мошьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. — М.: Мир, 1967, с. 118.

XVII. ПРОГРАММИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

1. Уравнение линейного программирования температуры.

$$T = T_0 + R_T t$$

где R_T — скорость повышения температуры; t — время.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 346.

2. Скорость перемещения зоны при программировании температуры. Рассчитывается по уравнению

$$U_c = \frac{mRT}{P_0 M [1 + a \exp(b/T)] \left[1 + \left(\frac{2JmT}{P_0} \right) (1 - x/L) \right]^{1/2}}$$

где P_i и P_0 — давление на входе в хроматографическую колонку и на выходе из нее; a , b — константы; T — температура, К; M — молекулярная масса газа-носителя;

$$J = (P_i^2 - P_0^2)/2mT;$$

m — массовая скорость газа-носителя; L — длина хроматографической колонки; x — длина пути, пройденного зоной.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 347.

3. Скорость газа-носителя в произвольной точке колонки при программировании температуры. Рассчитывается по уравнению

$$F_Z = \frac{F_0}{\sqrt{1 + (\bar{P}^2 - 1)(1 - Z/L)}} (T_0/T)^{1.7}$$

где F_Z — скорость газа-носителя в точке Z ; F_0 — скорость газа-носителя на выходе из хроматографической колонки; T_0 — начальная температура при программировании температуры; T — температура в момент измерения; $\bar{P} = P_i/P_0$ — отношение давления на входе в колонку к давлению на выходе из нее; Z — расстояние от начала хроматографической колонки до точки Z ; L — длина хроматографической колонки.

Литература. Харрис В., Хэбгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. — М.: Мир, 1968, с. 47.

4. Объем удерживания при программировании температуры. Рассчитывается по формуле

$$V_R = \bar{F}(T_R - T_0)/R_T$$

$$\text{где } \bar{F} = (F_{T_0} + F_{T_R})/2$$

$$F_{T_0} = F_p(T_0/T_p) \quad \text{и} \quad F_{T_R} = F_p(T_R/T_p)$$

V_R — объем удерживания при линейном программировании температуры; $\bar{F}$ — средняя объемная скорость газа-носителя на выходе из хроматографической колонки; F_{T_0} — объемная скорость газа-носителя при температуре T_0 ; F_{T_R} — объемная скорость газа-носителя при температуре удерживания; F_p — объемная скорость газа-носителя при температуре пенного расходомера для данной температуры колонки; T_0 — начальная температура программирования; T_R — температура удерживания, при которой появляется максимум пика; R_T — скорость повышения температуры; T_p — температура пенного расходомера (комнатная температура).

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 33.

5. Приведенное время удерживания при программировании температуры. Рассчитывается по формуле

$$t'_R = (T_R - T_0)/R_T$$

где t'_R — время удерживания при программировании температуры, приведенное к изотермическому режиму (T_R); T_R — температура удерживания, при которой появляется максимум пика; T_0 — начальная температура программирования; R_T — скорость программирования температуры.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 119.

6. Индексы удерживания при программировании температуры. Рассчитываются по формуле

$$I_T = 100(T_{R_x} - T_{R_n}) / (T_{R_{n+1}} - T_{R_n}) + 100n$$

где I_T — индекс удерживания при программировании температуры; T_R — температура удерживания (индекс x соответствует искомому соединению, индексы n и $n + 1$ — двум парафиновым углеводородам с n и $n + 1$ метильной группой);

$$I_T = I(T_R - 20)$$

где I — индекс удерживания при изотермическом режиме.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 262.

XVIII. КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ

1. Определение диаметра капиллярной колонки. Диаметр капиллярной колонки рассчитывается по формуле

$$d = 1,129 \sqrt{t_0 F j / L}$$

где d — внутренний диаметр капиллярной колонки; t_0 — время удерживания несорбирующегося газа; F — объемная скорость газа-носителя, измеренная на выходе из колонки; j — поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления; L — длина всей колонки.

В этих же целях можно использовать следующую формулу:

$$d = a \sqrt[4]{FL / (P_i^2 - 1)}$$

где P_i — давление газа-носителя на входе в колонку; a — коэффициент, значения которого для ряда газов приведены ниже:

Азот	0,10384	Водород	0,08801
Аргон	0,11760	Воздух	0,10820
Гелий	0,10840	Диоксид углерода	0,10260

Примечание. Точнее и легче всего внутренний диаметр капиллярной колонки определить с помощью микроскопа с микрошкалой.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 68.

2. Расчет диаметра капиллярной колонки по данным о ее вытягивании. В данном случае диаметр капиллярной колонки рассчитывается по формуле

$$d = d_1 / \sqrt{w_1 / w_2}$$

где d — диаметр колонки; d_1 — диаметр исходной стеклянной трубки, из которой вытягивается капилляр; w_1 — скорость вращения подающих роликов; w_2 — скорость вращения вытягивающих роликов.

Примечание. Эта формула используется для приближенного расчета диаметра капилляра. Более точно диаметр определяется с помощью микроскопа с окулярной шкалой.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 99.

3. Динамический метод нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. Приготавливают раствор, обычно 10%-ный, неподвижной фазы в летучем растворителе. Заполняют раствором начальный участок капиллярной колонки, охватывающий от 2 до 15 витков от начала спирали; зону, занятую раствором, проталкивают через капиллярную колонку со скоростью 1—2 см/с, прикладывая повышенное давление на входе; к выходу из капиллярной колонки присоединяют прозрачный пластмассовый капилляр. Когда зона раствора поступает в него, давление на входе в колонку уменьшают до тех пор, пока перемещение зоны не прекратится. Далее прозрачный капилляр отсоединяют и через колонку при комнатной температуре пропускают газ. Вначале скорость газа не должна превышать примерно 0,03 см³/мин, затем ее постепенно, в течение нескольких часов, увеличивают до 1 см³/мин или же сразу увеличивают на 6—10 см³/мин, не прекращая продувку сухим газом, и начинают нагрев при программируемой температуре со скоростью 1 °С/мин. Конечная температура должна быть на 20—30 °С выше рабочей температуры колонки.

Примечание. Если на стенки капиллярной колонки наносятся полярные неподвижные фазы, концентрация раствора этой фазы должна быть более высокой, чтобы вязкость его была выше, так как толщина пленки при этом будет более равномерной.

Литература. Дженингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 44.

4. Статический метод нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки. Колонку

целиком заполняют разбавленным (3—10 мг/см³) раствором неподвижной фазы в летучем растворителе. В капилляре не должно оставаться пузырьков воздуха. Один из концов капилляра запаивают и испаряют растворитель путем создания вакуума у открытого конца (для колонок со сравнительно большим диаметром 0,5—0,8 мм и длиной 20—30 м). Чаще капиллярную колонку нагревают, вводя ее с равномерной скоростью в термостат, температура которого на 20—30 °С выше температуры кипения растворителя. После испарения растворителя колонку продувают газом так, как описано в предыдущем пункте.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 83.

5. Очистка медных капиллярных колонок перед нанесением неподвижной жидкой фазы. Колонку очищают, последовательно пропуская через нее сухой бензол, эфир, этиловый спирт, воду, 5%-ный раствор аммиака, воду, спирт, эфир и снова бензол. Каждым из этих растворителей колонку промывают в течение 10 мин.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 230.

6. Очистка стальных капиллярных колонок перед нанесением неподвижной жидкой фазы. Колонку очищают, последовательно пропуская через нее ксилол, ацетон, воду, 10%-ный раствор гидроксида калия, дистиллированную воду, метанол и хлороформ.

Примечание. Используемые для очистки капиллярной колонки жидкости необходимо тщательно фильтровать, чтобы не вызвать закупорки колонки.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 230.

7. Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы в капиллярной колонке при нанесении динамическим методом. Рассчитывается по формуле

$$d_f = \frac{Cr_0}{200} \sqrt{U_1 \eta / \sigma}$$

где d_f — толщина слоя неподвижной фазы; C — концентрация неподвижной фазы в исходном растворе; r_0 — внутренний радиус колонки; U_1 — скорость перемещения раствора в капиллярной колонке; η — вязкость раствора; σ — поверхностное натяжение раствора.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 45.

8. *Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы при нанесении динамическим методом по изменению объема раствора.* Толщина слоя неподвижной жидкой фазы в данном случае рассчитывается по формуле

$$d_f = (V_1 - V_2) \frac{C}{100} \frac{1}{\pi L d}$$

где d_f — искомая толщина слоя; V_1 — объем раствора неподвижной фазы; V_2 — объем раствора после прохождения через колонку; C — концентрация раствора; L — длина колонки; d — внутренний диаметр капилляра.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 80.

9. *Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы при нанесении динамическим методом с использованием эмпирической зависимости.* Рассчитывается по формуле

$$d_f = \frac{C}{100d} (0,265 U_1 + 0,25)$$

где U_1 — скорость перемещения раствора через колонку в процессе нанесения неподвижной жидкой фазы; остальные обозначения те же, что и в п. 8.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 80.

10. *Определение объема раствора, необходимого для нанесения слоя неподвижной жидкой фазы толщиной d_f .* Рассчитывается по формуле

$$V = \frac{100 \pi d L}{C} d_f = \pi L (0,265 U_1 + 0,25)$$

где V — объем раствора, необходимый для нанесения; d_f — толщина нанесенного слоя неподвижной жидкой фазы. Остальные обозначения те же, что и в п. 8.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 80.

11. *Эффективная толщина слоя неподвижной жидкой фазы.* Рассчитывается по формуле

$$d'_f = m_1 / \pi d L \rho$$

где d'_f — эффективная толщина слоя неподвижной жидкой фазы в колонке; m_1 — масса неподвижной жидкой фазы в колонке (может быть рассчитана исходя из объема раствора и его концентрации); d — диаметр колонки; L — длина колонки; ρ — плотность неподвижной жидкой фазы.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 79.

12. *Соотношение между толщиной слоя неподвижной жидкой фазы и фазовым отношением.* Определяется следующим выражением:

$$\beta = d / 4 d'_f$$

где β — фазовое отношение; d — диаметр колонки; d'_f — толщина слоя неподвижной фазы.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 79.

13. *Определение массы неподвижной жидкой фазы при нанесении статическим методом.* Рассчитывается по уравнению

$$m_1 = \frac{\pi d^2}{4} L \frac{C}{100} \rho$$

где m_1 — масса нанесенной неподвижной жидкой фазы; d — диаметр колонки; L — длина колонки; C — концентрация раствора неподвижной жидкой фазы; ρ — плотность неподвижной жидкой фазы.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 83.

14. *Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы при нанесении статическим методом.* Рассчитывается по формуле

$$d_f = \frac{m_1}{\pi d L \rho} = \frac{r_0}{2} \frac{C}{100}$$

где r_0 — радиус капилляра. Остальные обозначения те же, что и в п. 13.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 83.

15. *Соотношение между константой распределения и коэффициентом емкости для капиллярных колонок.* Определяется следующим выражением:

$$k = (r_0/2d_f)k'$$

где k — константа распределения; k' — коэффициент емкости; r_0 — радиус колонки; d_f — толщина слоя неподвижной жидкой фазы.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 21.

16. *Динамическое деление потока газа-носителя.* Применяется в капиллярной хроматографии для того, чтобы в капиллярную колонку поступала лишь часть пробы. С этой

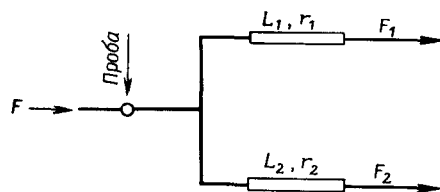


Рис. XVIII.1. Разделение газового потока с помощью капилляров.

целью поток делят на две части, одна из которых проходит через капиллярную колонку, а другая — через дополнительное капиллярное сопротивление. На рис. XVIII.1 представлена схема ввода пробы с делением потока.

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{L_2}{L_1} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^4$$

где F_1 — объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки; F_2 — объемная скорость газа-носителя на выходе из дополнительного капиллярного сопротивления; L_1 — длина капиллярной колонки; L_2 — длина капилляра, используемого как дополнительное сопротивление на пути выброса в атмосферу потока газа-носителя; r_1 — радиус капиллярной колонки; r_2 — радиус дополнительного капилляра.

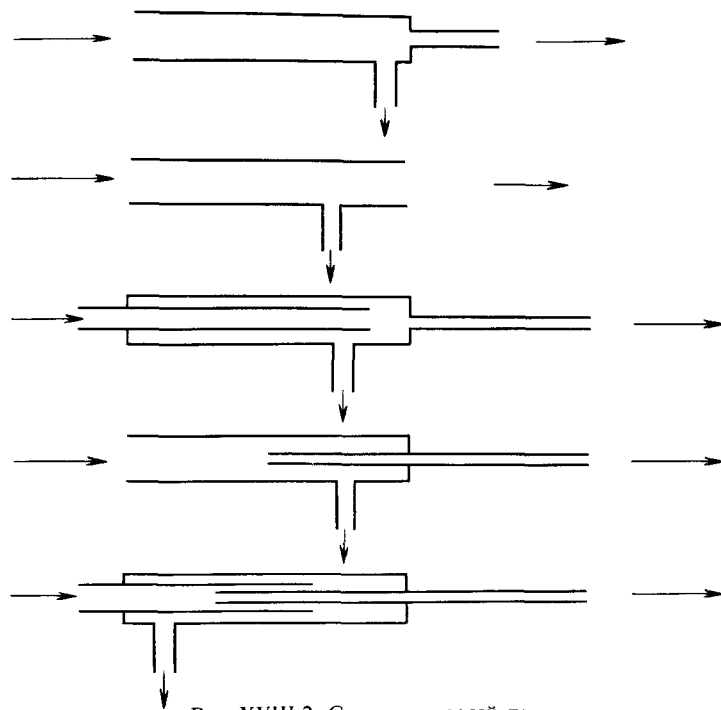


Рис. XVIII.2. Схема делителей потока.

Примечание. Динамические делители потока (сплиттеры) имеют различные конструкции; некоторые из них показаны на рис. XVIII.2. Конструкция делителя должна быть такой, чтобы он не менял количественного соотношения компонентов пробы вследствие фракционирования.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 131.

17. Зависимость между линейной скоростью газа-носителя и эффективностью капиллярной колонки (уравнение Голя). (Аналогичная зависимость для насадочных колонок приведена в разд. I.14.)

$$\begin{aligned}\bar{H} &= B/\bar{U} + C_g \bar{U} + C_1 \bar{U} \\ B &= 2D_g \\ C_g &= \frac{1 + 6k' + 11k'^2}{24(1 + k')^2} \left(\frac{r^2}{D_g} \right) \\ C_1 &= \frac{2k'}{3(1 + k')^2} \frac{d_f^2}{D_L}\end{aligned}$$

где D_g — коэффициент диффузии в газовой фазе; k' — коэффициент емкости; d_f — толщина слоя неподвижной жидкой фазы; D_L — коэффициент диффузии в жидкой фазе; r — внутренний радиус капиллярной колонки с нанесенным слоем неподвижной жидкой фазы; $\bar{U}$ — средняя линейная скорость газа-носителя.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 297.

18. Уравнение Кана.

$$\bar{H} = B/\bar{U} + C_g \bar{U} + C_1 \bar{U} + C_2 \bar{U}$$

где B , C_g и C_1 — коэффициенты, аналогичные соответствующим коэффициентам в уравнении Голя;

$$C_2 = 2k' d_f / (1 + k')^2 k_d$$

где k_d — константа скорости десорбции с поверхности. Остальные обозначения те же, что и в п. 17.

Примечание. Это уравнение выведено для общего случая, когда равновесие между жидкой и газовой фазами не достигается*.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 35.

19. Число разделений (эффективное число пиков). Число разделений рассчитывают по двум последовательным членам данного гомологического ряда, учитывая одновременно остроту пиков и относительное время удерживания. Оно показывает, сколько компонентов, пики которых полностью разрешены и расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, могут расположиться между двумя последовательными гомологами (рис. XIII.3).

$$TZ = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{a_{0,5(2)} + a_{0,5(1)}} - 1$$

где TZ — число разделений; t_{R_2} — время удерживания второго гомолога; t_{R_1} — время удерживания первого гомолога; $a_{0,5(1)}$ — ширина пика первого гомолога на половине его

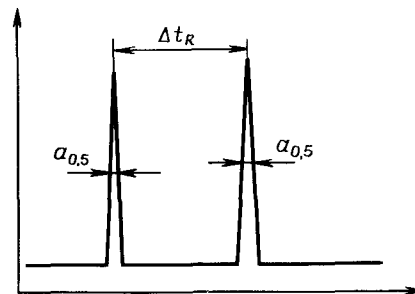


Рис. XVIII.3. Число разделений.

* Уравнение для расчета с учетом сжимаемости газа-носителя получено Гиддингсом и сотр. (см. Giddings J.C. Dynamics of Chromatography. Marcel Dekker, New York, 1965):

$$\bar{H} = \frac{2D_g j f}{\bar{u}} + \frac{r^2(1 + 6k + 11k) \bar{u} f}{24D_g(1 + k)^2 j} + \frac{2k d_f^2 \bar{u}}{3(1 + k)^2 D_L}$$

где $j = \frac{3(p_1/p_0)^2 - 1}{2(p_1/p_0)^3 - 1}$; $f = \frac{9[(p_1/p_0)^4 - 1][(p_1/p_0)^2 - 1]}{8[(p_1/p_0)^3 - 1]^2}$ — Прим. ред.

высоты; $a_{0,5(2)}$ — ширина пика второго гомолога на половине его высоты.

Литература. Дженнингс В. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках. — М.: Мир, 1980, с. 93.

20. Допустимый объем пробы. Рассчитывается по формуле

$$\Delta V = 0,5d_c^2 L k' (\alpha - 1)$$

где ΔV — допустимый объем пробы в парообразном состоянии в смеси с газом-носителем, поступающей в колонку; d_c — диаметр и L — длина капиллярной колонки; k' — коэффициент емкости; α — коэффициент разделения.

Литература. Руденко Б. А. Капиллярная хроматография. — М.: Наука, 1978, с. 63.

21. Стандартные смеси для оценки капиллярных колонок.

а. Смесь для оценки качества монтажа колонки. Раствор в хлороформе смеси нормальных углеводородов C_{12} — C_{17} с концентрацией компонентов от 500 до 2000 мкг/см³.

Если капиллярная колонка недостаточно хорошо вмонтирована в хроматограф, то пики, получаемые при пропускании через нее этой смеси, имеют заметные хвосты.

б. Смесь для оценки кислотно-основных свойств неподвижной жидкой фазы. Представляет собой раствор 2,6-диметиланилина и 2,6-диметилфенола в метилхлориде с концентрацией компонентов 0,5 мг/см³. Из колонок с кислотными неподвижными фазами первым элюируется диметилфенол, а из колонок с основными неподвижными фазами — диметиланилин.

в. Смеси для оценки капиллярных колонок при постоянной температуре. Приготавливают три смеси, каждая из которых содержит по 0,5 мг/см³ октанона-2, октанола-1, 2,6-диметиланилина, 2,6-диметилфенола и нафталина. Чтобы получить полярную, неподвижную и умеренно полярную смеси, к трем приготовленным смесям прибавляют до концентрации 0,5 мг/см³ следующие соединения: нормальные насыщенные углеводороды C_{15} — C_{18} (полярная смесь), нормальные насыщенные углеводороды C_{10} — C_{13} (неполяр-

ная смесь) и нормальные насыщенные углеводороды C_{10} — C_{14} (умеренно полярная смесь).

С помощью полученных в результате смесей можно сравнивать параметры различных хроматографических колонок и характеристики неподвижных жидких фаз.

г. Смесь для оценки колонки при программировании температуры

Компонент	Концентрация, мг/см ³
Метилловый эфир жирной кислоты C_{10}	0,42
Метилловый эфир жирной кислоты C_{11}	0,42
Метилловый эфир жирной кислоты C_{12}	0,41
Бутандиол-2,3	0,53
Дициклогексиламин	0,31
2,6-Диметиланилин	0,32
2,6-Диметилфенол	0,32
2-Этилгексановая кислота	0,38
Нонаналь	0,40
Октанол-1	0,36
Ундекан	0,29
Декан	0,28

Перечисленные соединения растворяются в указанных концентрациях в метилхлориде. Смесь дает возможность оценивать главным образом остаточную адсорбцию колонки по частичному удерживанию некоторых компонентов смеси.

Литература. Grob K., Grob G. Chromatographia, **4**, 421 (1971); Grob K. J. Chromatogr., **156**, 1 (1978).

ХІХ. ПРЕПАРАТИВНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

1. *Удельная производительность препаративной колонки.* Рассчитывается по формуле

$$\text{УП} = V_{\text{н}}/St = \Pi/S$$

где УП — удельная производительность на единицу сечения сорбционного слоя; $V_{\text{н}}$ — объем пробы, пропускаемый через колонку за один цикл; S — площадь поперечного сечения колонки; t — продолжительность цикла; Π — производительность установки.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 145.

2. *Массовая скорость на выходе из колонки.* Рассчитывается по формуле

$$E_{\text{max}} = (m_1 - \Delta m_1)U/w(1 + k')$$

где E_{max} — массовая скорость первого компонента на выходе из колонки; w — полная ширина той части хроматографического пика, которой соответствует отобранная фракция; m_1 — полная масса первого компонента в образце; Δm_1 — масса первого компонента, потерянная при отборе фракции; U — линейная скорость газа-носителя; k' — коэффициент емкости.

Литература. Златкис А., Преториус В. Препаративная газовая хроматография. — М.: Мир, 1974, с. 31.

3. *Пористость колонки* — относительный объем той ее части, которая не заполнена насадкой. Рассчитывается по формуле

$$\delta = V_{\text{нф}}/V_{\text{к}}$$

где δ — пористость колонки; $V_{\text{нф}}$ — объем неподвижной фазы; $V_{\text{к}}$ — объем колонки.

Литература. Златкис А., Преториус В. Препаративная газовая хроматография. — М.: Мир, 1974, с. 33.

4. *Критическая длина колонки.* Рассчитывается по формуле

$$l_{\text{кр}} = \frac{16R^2H(1 + k)^2}{(\alpha - 1)^2k^2}$$

где $l_{\text{кр}}$ — критическая длина препаративной колонки; H — высота, эквивалентная теоретической тарелке; R — критерий разделения: $R = \Delta x/4\sigma_{\text{п}}$; k — коэффициент распределения первого компонента; α — относительная летучесть (селективность сорбента); Δx — расстояние между максимумами двух соседних пиков; $\sigma_{\text{п}}$ — полная дисперсия первого пика на выходе из хроматографической колонки.

Литература. Златкис А., Преториус В. Препаративная газовая хроматография. — М.: Мир, 1974, с. 35.

5. *Расширенная форма уравнения Ван-Деемтера для препаративной колонки.*

$$H = 2\lambda d_{\text{н}} + \frac{2\gamma D_{\text{г}}}{U} + \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{k'}{1 + k'} \right)^2 \frac{d_{\text{н}}}{D_{\text{г}}} U + \frac{2k' d_{\text{г}}^2}{3(1 + k')^2 D_{\text{жф}}} U + \frac{C_{\text{г}}^2}{D_{\text{жф}}} U$$

где H — высота, эквивалентная теоретической тарелке, для препаративной колонки; $d_{\text{н}}$ — диаметр зерна инертного носителя; r — радиус колонки; C — константа; U — линейная скорость газа-носителя; λ — коэффициент неоднородности насадки; γ — коэффициент, характеризующий извилистость каналов в насадке колонки; $D_{\text{г}}$ — коэффициент диффузии в газовой фазе; k' — коэффициент емкости; $D_{\text{жф}}$ — коэффициент диффузии в жидкой фазе; $d_{\text{жф}}$ — толщина слоя жидкой фазы.

Литература. Златкис А., Преториус В. Препаративная газовая хроматография. — М.: Мир, 1974, с. 80.

6. *Выход (к.п.д.) при препаративном хроматографическом разделении.* Рассчитывается по формуле

$$P = (Q_2/Q_1)100$$

где Q_2 — количество вещества, собранное в ловушке; Q_1 — количество вещества, пропущенное через ловушку.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 90.

7. *Объем удерживания при препаративном хроматографическом разделении.* Рассчитывается по формуле

$$V_g = n_0 v + 1/2 k_m V_s; \quad v = V_r/n_0$$

где V — объем удерживания; v — емкость теоретической тарелки; V_s — объем пробы; n_0 — число теоретических тарелок при бесконечно малой пробе; k_m — коэффициент, учитывающий разбавление пробы газом-носителем при обычном способе ввода.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 25.

8. *Максимальная длина колонки.* Рассчитывается по формуле

$$L_{\max} = 200\pi(K^2/K_c^2)H_0$$

где K — критерий разделения; K_c — критерий селективности; H_0 — высота, эквивалентная теоретической тарелке, в отсутствие перегрузки колонки.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 86.

9. *Эффективность препаративных колонок.* Рассчитывается по формулам

$$n = \frac{4n_0 V_{\text{ef}} + 2kV_s}{kV_s + \sqrt{2\pi n_0 V_{\text{ef}}}}, \quad kV_s > 3V_{\text{ef}} \sqrt{n_0}$$

и

$$n = \left[\frac{4n_0 V_{\text{ef}} + 2kV_s}{4V_{\text{ef}} + \sqrt{n_0}} \right]^2, \quad kV_s < 0,5V_{\text{ef}} \sqrt{n_0}$$

где n — число теоретических тарелок колонки; V_{ef} — объем эффективной теоретической тарелки; n_0 — число теоретических тарелок при бесконечно малой пробе; k — коэффициент распределения; $n_0 V_{\text{ef}}$ — объем удерживания соединения; kV_s — объем пробы в газе носителе; V_s — объем пробы.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 65.

10. *Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), для асимметричных пиков.* Рассчитывается по формуле

$$H_{\text{as}} = 4 \left(\frac{A}{1 + A} \right)^2 H$$

где H — ВЭТТ, рассчитанная по обычной формуле; A — коэффициент асимметрии (отношение полуширины пиков фронтального и тылового участков)

$$H_{\text{as}} = H \text{ при } A = 1;$$

$$H_{\text{as}} < H \text{ при } A > 1;$$

$$H_{\text{as}} > H \text{ при } A < 1.$$

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 64.

11. *Степень улавливания.* Рассчитывается по формуле

$$S = 1 - \Delta\mu_r F k_0 / x$$

где S — степень улавливания; F — объемная скорость газ-носителя; $\Delta\mu_r$ — продолжительность выхода компонента; k_0 — количество компонента, унесенное с газом-носителем; x — количество компонента в смеси.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 165.

12. *Степень уплотнения насадки (по Байеру).* Рассчитывается по формуле

$$d = \rho_{\text{н}} / \rho_{\text{с}}$$

где d — степень уплотнения насадки; ρ_n — насыпная плотность; ρ_s — истинная плотность.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 191.

13. Влияние пристеночного эффекта на эффективность. Рассчитывается по формуле

$$H_w = \left(1 + \frac{a_k^2}{b^2}\right) \frac{H_{\min}^2 U}{8D}$$

где H_w — увеличение ВЭТТ, обусловленное пристеночным эффектом; $H_{\min}$ — минимальная ВЭТТ (при оптимальной скорости газа-носителя); U — линейная скорость газа-носителя; a_k , b — константы;

$$\Delta U = a_k U, \quad H_{\min} = bh_0$$

где ΔU — разность скоростей в пристеночном слое и в середине канала; h_0 — диаметр частиц носителя; D — коэффициент диффузии.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 33.

14. Максимальный объем пробы для данной препаративной колонки. Рассчитывается по формуле

$$V_n = k_n V_a \frac{d_n^2}{d_a^2}$$

где V_n — максимальный объем пробы; k_n — коэффициент нагрузки (определяется экспериментально); d_a — диаметр аналитической колонки; d_n — диаметр препаративной колонки; V_a — максимальный объем пробы, при введении которого в аналитическую колонку разделение проходит еще удовлетворительно.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 198.

15. Содержание примесей паров в неподвижной жидкой фазе в конденсате. Рассчитывается по формуле

$$A = V_L F_c t_t / 10 w_t$$

где A — содержание примесей неподвижной жидкой фазы; V_L — летучесть неподвижной жидкой фазы; F_c — объемная скорость газа-носителя; t_t — длительность улавливания; w_t — масса уловленного вещества.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 369.

16. Эффективность препаративной колонки. Рассчитывается по формуле

$$H = \xi (r_k^2 U_c / D)$$

где H — эффективность колонки; ξ — коэффициент; r_k — радиус колонки; D — коэффициент молекулярной диффузии; U_c — линейная скорость газа-носителя.

$$\nu = (q_a / q) 100$$

где ν — к.п.д. препаративной колонки, %; q_a — уловленное количество вещества; q — количество вещества, прошедшее через ловушку.

Литература. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977, с. 151.

17. Производительность препаративной колонки. Рассчитывается несколькими способами.

а)

$$П = V_p / \tau$$

$П$ — производительность препаративной колонки; V_p — объем разделяемой смеси; τ — продолжительность цикла;

$$V_p = 0,02 V_g \sqrt{L/H}; \quad \tau = V_g / U; \quad П = 0,02 U \sqrt{H/L},$$

V_g — объем удерживания; L — длина колонки; H — высота, эквивалентная теоретической тарелке; U — линейная скорость газа-носителя.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводов. — М.: Химия, 1970, с. 23.

б) Расчет по методу Волкова и Сакодынского:

$$\Pi = F \frac{\frac{\alpha+1}{\alpha}}{K + \frac{x}{2} \frac{\alpha-1}{\alpha}} \left(K_c - K \sqrt{\frac{2\pi H_0}{L}} \right)$$

K_c — коэффициент селективности; F — объемная скорость газа-носителя; α — коэффициент разделения; x — содержание компонента в смеси; H_0 — высота, эквивалентная теоретической тарелке, при малой пробе; L — длина колонки; K — критерий разделения.

Литература. Колесникова Р. Д., Енгельская Л. П. Препаративная газовая хроматография легких углеводородов. — М.: Химия, 1970, с. 24.

в) Расчет по методу Алексеевой, Жуховицкого и Туркельтауба:

$$\Pi = V_p / \tau = \frac{\Delta r}{r} w - 0,74 w \sqrt{H_0 / L}; \quad \Pi = \frac{V_s}{\tau}$$

где V_p — объем пробы, смешанной с парами газа-носителя; τ — время разделения; r — коэффициент Генри; Δr — разность коэффициентов Генри для двух соседних компонентов; w — расход газа-носителя на единицу сечения колонки; H_0 — аналитическая высота, эквивалентная теоретической тарелке; L — длина колонки.

Литература. Сакодынский К. И., Волков С. А. Препаративная газовая хроматография. — М.: Химия, 1972, с. 67.

XX. ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. *Общий коэффициент Генри.* Представляет собой константу, выражающую отношение массы определяемого соединения в 1 см³ колонки к его концентрации в газовой фазе.

$$\Gamma_0 = a_0 / C$$

где Γ_0 — общий коэффициент Генри; a_0 — масса соединения в 1 см³ колонки; C — концентрация соединения в газовой фазе в колонке.

Рассчитывается по формуле

$$\Gamma_0 = V_R^0 / LS$$

где V_R^0 — исправленный объем удерживания; L — длина колонки; S — площадь поперечного сечения колонки.

Примечание. Общий коэффициент Генри можно определить как исправленный объем удерживания соединения в расчете на единицу объема колонки.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 11.

2. *Истинный коэффициент Генри.* Истинный коэффициент Генри совпадает с константой распределения (см. разд. V, п. 12).

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 39.

3. *Частный коэффициент Генри.* Представляет собой отношение сорбционных емкостей неподвижной и подвижной фаз. Рассчитывается по формуле

$$\Gamma' = \Gamma(x_1/x)$$

Γ' — частный коэффициент Генри; Γ — истинный коэффициент Генри; κ — доля общего объема колонки, занятая газовой фазой (см. разд. V); κ_1 — доля общего объема колонки, занятая сорбентом.

Литература. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977, с. 22.

4. *Определение молекулярной массы анализируемого соединения с помощью плотномера.* Рассчитывается по формуле

$$M_x = \frac{M'_c - \frac{S'_x S_s}{S_x S'_s} \cdot \frac{M_s - M'_c}{M_s - M_c} M_c}{1 - \frac{S'_x S'_s}{S_x S_s} \cdot \frac{M_s - M'_c}{M_s - M_c}}$$

где M_x — молекулярная масса определяемого компонента; M_c — молекулярная масса первого газа-носителя; M'_c — молекулярная масса второго газа-носителя; M_s — молекулярная масса стандарта; S_x — площадь пика определяемого компонента в первом газе-носителе; S'_x — площадь пика определяемого компонента во втором газе-носителе; S_s — площадь пика стандарта в первом газе-носителе; S'_s — площадь пика стандарта во втором газе-носителе.

Методика определения. К соединению, молекулярную массу которого необходимо определить, добавляют стандарт — соединение с известной молекулярной массой; снимают хроматограммы полученной смеси, используя два различающихся по молекулярной массе газа-носителя; определяют площади пиков неизвестного соединения и стандарта и проводят расчет по указанной выше формуле.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и изкуство, 1974, с. 283.

5. *Определение молекулярной массы анализируемого соединения с помощью плотномера с использованием одного газа-носителя.*

Методика. К навеске пробы прибавляют навеску выбранного стандарта; снимают хроматограмму смеси; определяют площади пиков анализируемого соединения и стан-

дарта. Молекулярную массу анализируемого соединения рассчитывают по формуле

$$M_x = \frac{m_x S_s M_c}{m_x S_s + m_s S_x (1 + M_s/M_c)}$$

где M_x — молекулярная масса определяемого компонента; m_s — масса добавленного стандарта; m_x — масса определяемого компонента, к которому сделана добавка; S_s — площадь пика стандарта; S_x — площадь пика определяемого компонента; M_c — молекулярная масса газа-носителя; M_s — молекулярная масса стандарта.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 318.

6. *Определение молекулярной массы методом обращенно-фазовой газовой хроматографии.* В данном случае хроматографирование проводят дважды. Вначале исследуемое соединение выполняет роль неподвижной фазы, а в колонку вводят известное соединение, а затем хроматографирование проводят на неподвижной фазе с известной молекулярной массой. Молекулярную массу исследуемого соединения рассчитывают по формуле

$$\frac{1}{M_x} = \frac{\rho_{ст}}{\rho_x} \frac{1}{M_{ст}} + \frac{\ln \frac{V_{gx}^0}{V_{gst}^0} + \ln \frac{\rho_x}{\rho_{ст}}}{\rho_x V_M}$$

где M_x — молекулярная масса исследуемого соединения; $M_{ст}$ — молекулярная масса известной неподвижной фазы; ρ_x — плотность исследуемого соединения; $\rho_{ст}$ — плотность известной неподвижной фазы; V_{gx}^0 — объем удерживания выбранного летучего соединения на исследуемой фазе; V_{gst}^0 — приведенный объем удерживания летучего соединения на известной неподвижной фазе; V_M — мольный объем летучего соединения.

Примечание. Этот метод используется для определения молекулярной массы полимерных материалов.

Литература. Березкин В. Г., Алишоев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. — М.: Наука, 1972, с. 259.

7. *Определение второго смешанного вириального коэффициента.* Второй смешанный вириальный коэффициент характеризует межмолекулярные взаимодействия газаносителя с парами исследуемого соединения в газовой фазе колонки.

Методика определения. Дважды измеряют удельный объем удерживания соединения при заданной температуре и двух различных величинах среднего давления в колонке; находят разность между двумя величинами среднего давления; находят разность логарифмов объемов удерживания, вычитая из логарифма удельного объема удерживания при более низком давлении логарифм удельного объема удерживания при более высоком давлении, и рассчитывают второй смешанный вириальный коэффициент по формуле

$$-B_{1,2} = \frac{1,151 RT \Delta \lg V_g^0}{\Delta \bar{P}} - 0,5 V_M$$

где $B_{1,2}$ — второй смешанный вириальный коэффициент; R — газовая постоянная; T — температура колонки; $\Delta \lg V_g^0$ — разность логарифмов объемов удерживания при двух различных давлениях; $\Delta \bar{P}$ — разность средних давлений в колонке при двух делениях; V_M — мольный объем жидкого сорбата при температуре колонки.

Литература. Вигдергауз М. С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 182.

8. Давление насыщенных паров соединения.

Методика определения. Через исследуемую жидкость, температура которой поддерживается постоянной, медленно пропускают ток водорода с тем, чтобы он «насытился» парами жидкости; при помощи газовой бюретки определенный объем насыщенного парами жидкости водорода вводят в хроматограф и снимают хроматограмму; вводят в хроматограф такой же объем чистого водорода и снимают хроматограмму; измеряют высоту пиков водорода на двух хроматограммах. Расчет проводят по формуле

$$P^0 = (h/h_0)P$$

где P^0 — давление насыщенных паров соединения; h — высота пика водорода, насыщенного парами соединения; h_0 — высота пика чистого водорода; P — давление смеси водорода и паров в термостатируемом барботере (обычно при атмосферном давлении).

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газовая хроматография. — София: Наука и искусство, 1974, с. 399.

9. Коэффициент активности. Рассчитывается по формуле

$$\gamma = 273 R / V_g^0 P^0 M$$

где γ — коэффициент активности соответствующего анализируемого соединения и неподвижной жидкой фазы; R — газовая постоянная; V_g^0 — удельный объем удерживания; P^0 — давление насыщенных паров чистого соединения; M — молекулярная масса неподвижной фазы в колонке.

Примечание. Использовать эту зависимость для определения коэффициента активности можно только в том случае, если анализируемое соединение и неподвижная фаза не различаются существенно по полярности (вклад адсорбции на поверхности минимален) и размеру молекул и если давление и концентрация паров в газовой фазе таковы, что ее можно считать идеальным газом.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 207.

10. Коэффициент активности для неидеальной газовой фазы. Рассчитывается по формуле

$$\lg \gamma_f^\infty = \lg \gamma - \frac{P^0}{2,303 RT} (B_{11} - V_M) + \frac{p}{2,303 RT} (2B_{12} - B_{22} - V_M)$$

где γ_f^∞ — коэффициент активности при бесконечном разбавлении; γ — коэффициент активности, определенный как показано в п. 9; P^0 — давление паров сорбата в чистом состоянии; R — газовая постоянная; T — температура колонки; B_{11} — второй вириальный коэффициент сорбата; B_{22} — второй смешанный вириальный коэффициент, характеризующий взаимодействие между сорбатом и газом-носителем; p — парциальное давление сорбата над его раствором в не-

подвижной фазе; V_M — мольный объем жидкого сорбата при температуре колонки.

Литература. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. — М.: Химия, 1974, с. 308.

11. Коэффициент диффузии в газовой фазе.

Методика определения. Через незаполненную капиллярную колонку пропускают определенное небольшое количество выбранного сорбата, коэффициент диффузии паров которого необходимо определить; записывают пик и определяют эффективность колонки, выражаемую высотой теоретической тарелки; рассчитывают коэффициент диффузии по формуле

$$D_g = \frac{\bar{U}}{4} \left(H \pm \sqrt{H^2 - \frac{d^2}{12}} \right)$$

где D_g — коэффициент диффузии в газовой фазе; $\bar{U}$ — линейная скорость газа-носителя; H — высота, эквивалентная теоретической тарелке; d — диаметр капиллярной колонки.

Примечание. При скорости газа-носителя меньше $\bar{U} = 2\sqrt{3}D_g/d$ берут положительное значение корня, а при большей скорости — отрицательное.

Литература. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1977, с. 166.

12. Определение изотермы адсорбции по хроматографическому пику.

Методика определения. Восстанавливают перпендикуляр из начала хроматограммы; делят пик на произвольное число участков по высоте; определяют площадь (полную) пика и площадь, ограниченную перпендикуляром, нулевой линией, восходящим фронтом или задним фронтом пика и прямой, проведенной через максимум пика параллельно нулевой линии; проводят расчеты по приведенным ниже формулам, представляя изотерму адсорбции в случае необходимости в виде функции $a = f(C)$ или $a = f(P)$.

$$a_i = gS_a/Mg_a S$$

$$C_i = (gq/S\bar{F})h_i$$

$$P_i = (gq/SM\bar{F})RTh_i$$

где a_i — концентрация адсорбированного соединения, ммоль/г адсорбента; C_i — концентрация этого соединения в газовой фазе, мг/см³; P_i — парциальное давление сорбата в газовой фазе, Па; R — газовая постоянная ($R = 8,314$ Па·м³/моль·К); g — масса введенной пробы, т. е. того соединения, пик которого обрабатывается; g_a — масса адсорбента; M — молекулярная масса сорбата; h — высота пика, одновременно представляет собой сумму всех h_i

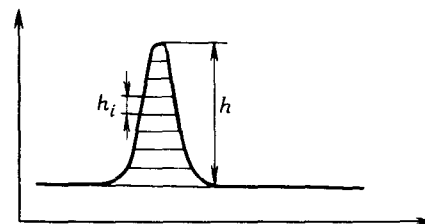


Рис. XX.1. Определение изотермы адсорбции по хроматографическому пику.

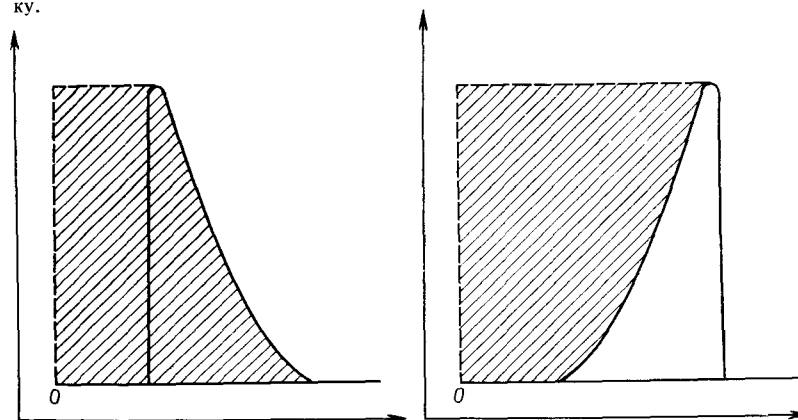


Рис. XX.2. Определение площади S_a при расчете изотермы адсорбции.

(рис. XX.1); S — площадь пика; S_a — площадь, ограниченная перпендикуляром к нулевой линии, проведенным через начало хроматограммы, самой нулевой линией, восходящим фронтом или задним фронтом пика и прямой, параллельной нулевой линии.

лельной нулевой линии и проходящей через максимум пика (рис. XX.2); q — скорость движения ленты; F — объемная скорость газа-носителя.

Примечание. Площадь S_a всегда определяют до пологой стороны пика.

Литература. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967, с. 107.

13. Определение удельной поверхности по объему удерживания (метод Кремер). Рассчитывается по формуле

$$S'_x = V_{gx}^0 S' / V_g^0$$

где V_{gx}^0 — удельный объем удерживания сорбата на исследуемом образце; V_g^0 — удельный объем удерживания сорбата на стандарте; S' — удельная поверхность стандарта; S'_x — удельная поверхность исследуемого образца.

Примечание. Этот метод является сравнительным, поэтому важно, чтобы стандартный и исследуемый образцы были близки по природе, т. е. чтобы характер их поверхности был одинаковым.

Сорбат в обоих случаях является одним и тем же. Его пропускают через две колонки, в одной из которых находится исследуемый образец, а в другой стандарт, и определяют объемы удерживания.

Литература. Димитров Хр., Пецев Н. Газова хроматография. — София: Наука и изкуство, 1974, с. 384.

14. Определение удельной поверхности по методу термодесорбции.

Методика определения. Приготавливают смесь азота и водорода с концентрацией азота от 3 до 10%; навеску стандартного образца (стандарта) с известной удельной поверхностью насыпают в маленькую стеклянную U-образную колонку, которую соединяют с измерительной ячейкой катарометра вместо колонки; включают хроматограф на рабочий режим (температура колонки с образцом должна быть комнатной) и ожидают, пока не установится стабильная нулевая линия; U-образную колонку со стандартным образцом погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом и на хроматограмме записывают пик адсорбции азота; охлаждающую баню убирают и записывают на хроматограмме пик десорбции азота (с противоположной стороны от нулевой

линии по отношению к адсорбционному пику); стеклянную колонку со стандартом заменяют на колонку, содержащую навеску исследуемого образца, и повторяют указанные выше измерения; измеряют площади пиков десорбции и проводят расчет по приведенной ниже формуле.

$$S'_x = S_x g_{ст} S'_{ст} / S_{ст} g_x$$

где S'_x — удельная поверхность исследуемого образца; $S'_{ст}$ — удельная поверхность стандарта; g_x — масса исследуемого образца; $g_{ст}$ — масса стандарта; $S_{ст}$ — площадь пика азота, адсорбированного стандартом, т. е. площадь десорбционного пика; S_x — площадь адсорбционного (десорбционного) пика азота от исследуемого образца.

Примечание. Как и в предыдущем случае, стандартный и исследуемый образцы должны быть близки по природе.

Литература. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. — Изд-во МГУ, 1973, с. 214.

15. Определение удельной поверхности по методу термодесорбции. В этом варианте, в отличие от описанного в п. 14, стандартный образец не используется.

Методика определения. Измерительную ячейку катарометра соединяют со стеклянной колонкой, в которую помещена навеска исследуемого образца. Сравнительную ячейку соединяют с пустой стеклянной колонкой тех же размеров, что и первая; через газовую линию прибора пропускают смесь азота (5%) с гелием (в отсутствие гелия можно использовать водород), концентрация смеси должна быть точно установлена; колонку охлаждают, погружая ее в сосуд Дьюара с жидким азотом, и записывают на хроматограмме пик адсорбции. После удаления охлаждающей бани записывают пик десорбции; проводят разделение еще двух смесей азота и гелия известной концентрации (например, 10 и 15% азота); определяют площади пиков десорбции на всех трех хроматограммах; пробу удаляют из колонки и установку калибруют, пропуская через нее определенный объем чистого азота с помощью газовой бюретки. Рассчи-

тывают объем азота, соответствующий площади пика в 1 см^2 ; по площади каждого из трех пиков рассчитывают адсорбированное количество азота (см^3) и строят графическую зависимость:

$$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)} = f(p/p_s)$$

где a — количество адсорбированного азота; p — парциальное давление азота в смеси с гелием; p_s — давление азота при температуре опыта. Парциальное давление p удобно рассчитывать по формуле $p = p_0 b/100$, где p_0 — атмосферное давление; b — содержание азота в смеси, %.

По угловому коэффициенту m и отрезку n приведенной линейной зависимости рассчитывают объем азота, который покрывает монослоем 1 г исследуемого адсорбента: $V_m = 1/(m + n)$.

Удельную поверхность рассчитывают по формуле

$$S' = V_m N \omega / 22,4 \cdot 10^3 \text{ г}$$

где S' — искомая удельная поверхность исследуемого образца; N — число Авогадро; g — масса образца; ω — площадь, приходящаяся на молекулу адсорбированного азота в плотном монослое, т. е. $16,2 \text{ \AA}^2$.

Литература. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 201.

16. *Определение молярной теплоты растворения.* Рассчитывается по формуле

$$\Delta H_s = -R \left[2,30 S_v + \frac{T^2}{V_1} \frac{dV_1}{dT} \right]$$

где ΔH_s — молярная теплота растворения; R — газовая постоянная; S_v — угловой коэффициент графической зависимости $\lg V_g^0$ от $1/T$; V_g^0 — удельный объем удерживания; T — температура опыта; V_1 — объем жидкой фазы при температуре колонки.

Примечание. Молярная теплота растворения представляет собой тепловой эффект происходящего в хроматографической колонке перехода 1 моля соединения из газовой фазы в неподвижную жидкую фазу.

Литература. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газо-жидкостная хроматография. — Л.: Недра, 1966, с. 390.

17. *Определение изостерической теплоты адсорбции.* Рассчитывается по формуле

$$Q = R \frac{d \ln (V_g^0/T)}{d(1/T)}$$

где Q — изостерическая теплота адсорбции; R — газовая постоянная; V_g^0 — удельный объем удерживания; T — температура опыта.

Примечание. Изостерическая теплота адсорбции представляет собой тепловой эффект адсорбции 1 моля соединения при постоянной степени заполнения поверхности адсорбента.

Если в интервале температур от T_1 до T_2 зависимость логарифма объема удерживания от обратной температуры линейна, расчет можно проводить по формуле

$$Q = \frac{\ln (V_{g1}^0/T_1) - \ln (V_{g2}^0/T_2)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

Литература. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография. — М.: Наука, 1967, с. 117.

18. *Определение каталитической активности с помощью газохроматографического метода.* По приведенной ниже формуле рассчитывается константа скорости реакции.

$$k = \frac{F_c}{g K_{a,c}} \ln \frac{1}{1 - x}$$

где k — константа скорости реакции первого порядка; $K_{a,c}$ — константа Генри: $K_{a,c} = V_N/g$; V_N — эффективный объем удерживания; g — масса катализатора; F_c — исправленная объемная скорость газа-носителя; x — степень превращения.

Более корректным является использование «приведенной» константы скорости реакции $k_{пр} = k K_{ac}$, где $k_{пр} = \lg \alpha/g$, а $\lg \alpha$ определяется по наклону зависимости $\ln [1/(1 - x)]$ от $1/F_c$.

Литература. Чобанов Д., Коцев Н. Хроматография. — София: Наука и искусство, 1971, с. 227.

19. Определение энергии активации процесса десорбции E_d с помощью программируемой термодесорбции (рис. XX.3). Определяется из выражения

$$2 \lg T_{\max} - \lg \beta = \frac{E_d}{2,303RT_{\max}} + \lg \frac{E_d v_m}{R k_0}$$

где E_d — энергия активации десорбции; $T_{\max}$ — температура, измеренная для максимума пика; β — скорость линейного повышения температуры; R — газовая постоянная;

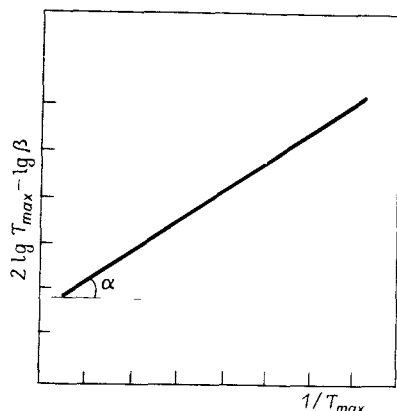


Рис. XX.3. Графическое определение энергии активации при программируемой термодесорбции.

v_m — количество вещества, необходимое для образования монослоя при полном покрытии поверхности; k_0 — константа скорости процесса десорбции.

$$E_d = \operatorname{tg} \alpha \cdot 2,303 R$$

Литература. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. — М.: Мир, 1969, с. 104.

XXI. ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Преобразование Фурье — преобразование цифрового сигнала в аналоговый сигнал. Используется следующее выражение:

$$F(f) = \int_{-\infty}^{\infty} y_c(t) \exp(-2\pi jft) dt$$

где $F(f)$ — цифровой сигнал; $y_c(t)$ — аналоговый сигнал; f — частота; t — время; $j = \sqrt{-1}$.

Таким образом, исходя из $F(f)$, можно получить аналоговый сигнал:

$$y_c(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(f) \exp(-2\pi jft) df$$

Литература. Кюлик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 68.

2. Сглаживание газохроматографического сигнала методом цифровой фильтрации. Для расчета используется следующее выражение:

$$y_j^* = \frac{1}{\sum_{i=-m}^m C_i} \sum_{i=-m}^m C_i y_{j+i}$$

где y_j^* — сглаженный сигнал в точке j ; y_{j+i} — несглаженный сигнал в точке $j + i$; C_i — константа.

Примечание. Число точек, используемых для фильтрации, равно $2m + 1$.

Литература. Кюлик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 73.

3. Гауссова форма газохроматографических пиков.

$$f(t) = A \exp [-(t - t_0)^2/2\sigma^2]$$

где A — высота или амплитуда пика; t_0 — положение максимума пика или время удерживания; σ — среднеквадратичная ширина;

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt = \sqrt{2\pi} A \sigma$$

где S — площадь гауссова пика.

Примечание. Гауссова форма используется для симметричных пиков.

Литература. Кюллик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 101.

4. Асимметричные пики при использовании гауссова распределения.

а) Бигауссова форма:

$$f(t) = \begin{cases} A \exp [-(t-t_0)^2/2\sigma_1^2] & t < t_0 \\ A \exp [-(t-t_0)^2/2\sigma_2^2] & t \geq t_0 \end{cases}$$

Предполагается, что пик ограничен двумя гауссовыми кривыми

$$S = \sqrt{\pi/2} A (\sigma_1 + \sigma_2)$$

где S — площадь бигауссова пика.

б) Комбинированная форма:

$$f(t) = A \exp [-(t - t_0)^2/2\sigma^2] + [1 - I(t)]E(t)$$

где $I(t)$ — функция гиперболического тангенса:

$$I(t) = 1 - \operatorname{th} [B_2(t - B_3)]$$

$E(t)$ — функция экспоненты:

$$E(t) = B_6 \exp [-B_7 \{[(t - B_8)^2]^{1/2} + (t - B_8)\}]$$

и обе функции задаются параметрами B .

в) Асимметричность, получаемая при введении нового параметра, например

$$\lim_{b \rightarrow 0} [\ln (1 + bx)/b] = x$$

таким способом получают модифицированный профиль гауссовой функции:

$$f(t) = A \exp \left\{ -\ln 2 \left[\ln \left(1 + \frac{2b(t - t_0)}{\Delta x_{1/2}} \right) / b \right]^2 \right\}$$

где $\Delta x_{1/2}$ — параметр, характеризующий полуширину пика. Площадь S такого пика находят по уравнению

$$S = A \frac{\Delta x_{1/2}}{2} \exp \left[\frac{b^2}{4 \ln 2} \right] \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2}$$

Литература. Кюллик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 102—105.

5. Асимметричные пики при разложении на две функции.

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(t') f_2(t - t') dt'$$

где f_1 — функция, зависящая только от свойств хроматографической колонки; f_2 — функция чисто инструментального происхождения.

Можно, например, использовать форму пика, полученную при разложении функции нормального распределения (гауссова) и экспоненциальной функции, для распределения перекрывающихся пиков по методу наименьших квадратов:

$$f(t) = \frac{A}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{(t' - t_0)^2}{2\sigma^2} \right] \exp \left[-\frac{(t - t' + t_0)}{\tau} \right] dt'$$

где τ — параметр, характеризующий асимметричность (при малых значениях τ он приближается к гауссову распределению):

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(t) = A \exp \left[-\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

При больших значениях τ ($\tau/\sigma > 1$) пользуются следующей формулой:

$$f(t) = 2 \sqrt{\pi} A z \exp (z^2 - 2yz) \operatorname{erf} (y - z)$$

где $z = \sigma/\sqrt{2\tau}$; $y = (t - t_0)/\sqrt{2\sigma}$; $\operatorname{erf}(y - z) =$
 $= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{y-z} \exp(-x^2) dx$ — функция ошибок, определяемая

из таблиц;

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt = \sqrt{2\pi} A \sigma$$

где S — площадь пика.

6. Форма пика, имеющего профиль распределения Коши.

$$f(t) = \frac{1}{\pi} \frac{A}{1 + [2(t - t_0)/\sigma]^2}$$

Иногда применяется и для симметричных пиков.

Литература. Кюллик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 102—105.

7. Форма пика, представленная в виде разложения по Грам—Шарле.

$$f(t) = A \exp[-(t - m_1)^2/2\sigma^2] \left[1 + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{c_n}{n!} H_n \left(\frac{t - m_1}{\sigma} \right) \right]$$

где $H_n(x)$ — полином Эрмита степени n ; m_1 — первый момент пика; C_n — коэффициенты.

На практике используют только три первых члена приведенного ряда:

$$f(t) = A \exp \left[-\frac{(t - m_1)^2}{2\sigma^2} \right] \left\{ 1 + \frac{S}{6} \left[\left(\frac{t - m_1}{\sigma} \right)^3 - 3 \left(\frac{t - m_1}{\sigma} \right) \right] - \frac{E}{24} \left[\left(\frac{t - m_1}{\sigma} \right)^4 - 6 \left(\frac{t - m_1}{\sigma} \right)^2 + 3 \right] \right\}$$

где S — коэффициент асимметричности; E — коэффициент эксцесса.

Эти коэффициенты характеризуют асимметричность пика; для симметричных пиков они равны нулю.

Разложение по Грам—Шарле выражается через моменты. Чаще всего используют первые пять моментов:

m_0 — нулевой момент, или площадь пика под кривой распределения (полное количество вещества, которое попало в детектор); m_1 — первый момент, или центр тяжести пика (для симметричных пиков их максимум); μ_2 — второй центральный момент, характеризует ширину пика; σ — среднеквадратичное отклонение: $\sigma = \sqrt{\mu_2}$; μ_3 — третий центральный момент, характеризует асимметричность пика; $S = \mu_3/\sigma^3$ (если $S > 0$, пик имеет «хвост»); μ_4 — четвертый центральный момент: $E = \mu_4/\sigma^4 - 3$, где E характеризует остроту пика по отношению к гауссовой форме распределения (если $E > 0$, пик острее гауссова); n -й момент распределения определяется по уравнению

$$m_n = \int_{-\infty}^{\infty} t^n f(t) dt / \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt$$

где $f(t)$ — функция распределения.

Применяя преобразование Фурье, получаем

$$\mu_n = (-2\pi j)^n \frac{\partial^n F(\omega)}{\partial \omega^n} \Big|_{\omega=0}, \quad F(\omega) = F(f(t))$$

Представление формы пика в виде разложения по Грам—Шарле дает наилучшее приближение к истинной форме пика.

Литература. Кюллик Э., Кальюранд М., Козль М. Применение ЭВМ в газовой хроматографии. — М.: Наука, 1978, с. 102—105.

XXII. СИСТЕМА ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ— МАСС-СПЕКТРОМЕТР

1. Связь между радиусом кривизны траектории заряженной частицы и параметрами масс-спектрометра. Определяется следующим выражением:

$$m/z = H^2 R^2 / 2V$$

где m/z — отношение массы частицы m к ее заряду z ; H — напряженность магнитного поля; V — ускоряющий потенциал; R — радиус кривизны траектории частицы.

Литература. Методы-спутники в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1972, с. 167.

2. Определение параметров молекулярного сепаратора.

$$Y = \frac{Q_{MS}}{Q_{GC}} 100\%$$

где Y — фактор разделения; Q_{GC} — количество вещества, выходящего из газового хроматографа; Q_{MS} — количество вещества, входящего в масс-спектрометр;

$$N = \frac{Y}{100} \cdot \frac{V_{GC}}{V_{MS}}$$

N — эффективность, V_{GC} — объемная скорость газа-носителя на выходе из хроматографической колонки; V_{MS} — объемная скорость поступления газовой смеси в масс-спектрометр (рис. XXII.1).

Литература. McFadden W. Techniques of combined gas chromatography/mass spectrometry. New York, London, Sydney, Toronto, 1973, p. 168.

3. Определение сопротивления газового потока, проходящего через капиллярные трубки. Рассчитывается по формуле

муле

$$R' = kl/d^4$$

где R' — сопротивление трубки; l — длина и d — диаметр трубки; k — коэффициент пропорциональности для данного типа дросселя.

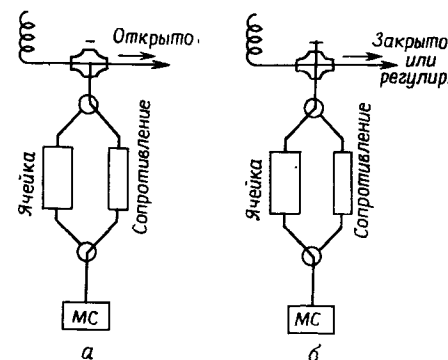


Рис. XXII.1. Схема установки для определения эффективности сепаратора.

Примечание. При изготовлении нескольких сопротивлений лучше всего использовать трубки одинакового диаметра, поскольку при этом R' зависит линейно от длины капилляра и точность его определения увеличивается. Проводимость определяется из следующего соотношения:

$$G = Q/\Delta P$$

где G — проводимость трубки; Q — поток газа; ΔP — перепад давления: $\Delta P = P_2 - P_1$.

Литература. Методы-спутники в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1972, с. 179 и 200.

4. Дюзовой сепаратор (рис. XXII.2).

Литература. McFadden W. Techniques of combined gas chromatography/mass spectrometry. New York, London, Sydney, Toronto, 1973, p. 185.

5. Эффузионный сепаратор. Эффузия (молекулярное истечение газа) происходит только в том случае, если диаметр отверстия (d) не превышает $1/10$ длины свободного пробега (l) молекулы (вблизи отверстия, где давление более высокое).

С увеличением давления условие $10d \leq L$ нарушается и истечение газа постепенно переходит в ламинарный режим. При этом разделения газовой смеси не происходит.

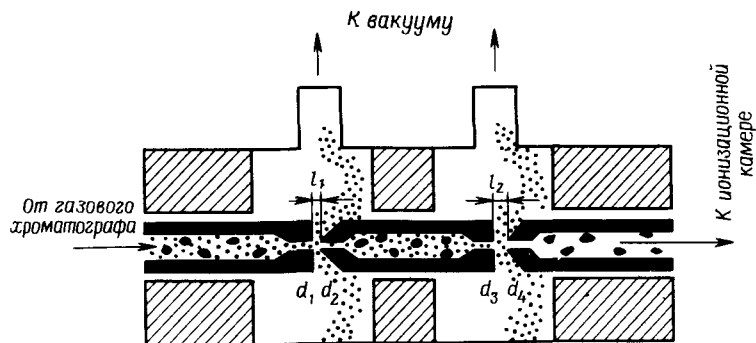


Рис. XXII.2. Схема молекулярного дюзового двухступенчатого сепаратора [Ryhage, Anal. Chem., 36, 759 (1964)].

$$\begin{aligned} d_1 &= 10^{-2} \text{ см}; & l_1 &= 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \\ d_2 &= 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}; & l_2 &= 5 \cdot 10^{-2} \text{ см} \\ d_3 &= 10^{-2} \text{ см}; \\ d_4 &= 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \end{aligned}$$

Скорость истечения любого газа из одной газовой смеси определяется уравнением

$$F = k_a \bar{v} (P_f - P_b)$$

где F — скорость истечения газа из отверстия; k_a — коэффициент, определяется размерами отверстия; $\bar{v}$ — средняя скорость молекул: $\bar{v} = (8RT/\pi M)^{1/2}$; P_f , P_b — парциальное давление перед отверстием и за ним; R — газовая постоянная; T — температура, К; M — молекулярная масса. Отношение скоростей истечения двух газов равно:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{v_1}{v_2} \frac{P_{1f} - P_{1b}}{P_{2f} - P_{2b}} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} \frac{P_{1f} - P_{1b}}{P_{2f} - P_{2b}}$$

где M_1 и M_2 — молекулярные массы обоих газов.

Если сепаратор подсоединен к вакуумной линии ($P_b \leq P_f$), это выражение принимает следующий вид:

$$\frac{F_1}{F_2} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} \frac{P_1}{P_2}$$

Литература. Методы-спутники в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1972, с. 184.

6. Мембранный сепаратор с полимерной мембраной.

$$Q = SDA \left[\frac{P_1 - P_2}{d} \right] t$$

где Q — количество вещества, прошедшее через мембрану; S — удельная растворимость газа в мембране; D — коэффициент диффузии; A — площадь мембраны; $P_1 - P_2$ — перепад давления; d — толщина мембраны; t — время.

Время прохождения вещества через мембрану

$$\tau = d^2/6D$$

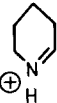
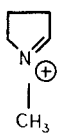
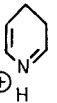
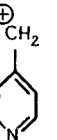
Литература. Методы-спутники в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1972, с. 196.

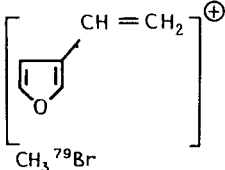
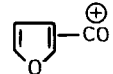
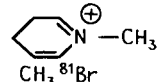
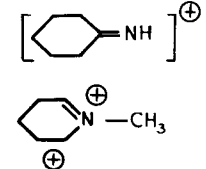
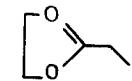
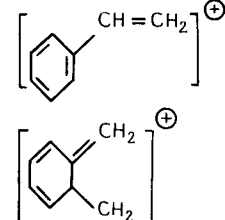
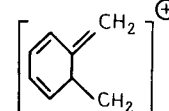
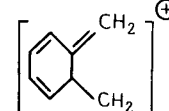
7. Значения m/z фрагментов

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
12	C	Малые молекулы
13	CH	Малые молекулы
14	N, CH ₂	Не установлен
15	CH ₃	Углеводороды
16	O, H ₂ N	Не установлен
17	HO, H ₃ N	Не установлен
18	H ₂ O, H ₄ N	Непредставительные данные
19	H ₃ O, F	Алкилфториды
20	HF	Перфторсоединения
26	CN, C ₂ H ₂	Конденсированные ароматические соединения
27	C ₂ H ₃ , HCN	Не установлен
28	CO, N ₂ , CH ₂ N, C ₂ H ₄	Лактоны, этиленимины, алкиламины, насыщенные углеводороды, диалкилароматические углеводороды

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
29	CHO, C ₂ H ₅	Ароматические альдегиды, соединения, содержащие этильную группу
30	NO CH ₂ NH ₂	Алифатические и ароматические нитросоединения Эфиры азотистой кислоты, амины
31	CH ₂ OH	Спирты, эфиры
32	O ₂	Воздух
33	HS	—
34	H ₂ S	Тиолы
35	³⁵ Cl	Хлорпроизводные
36	H ³⁵ Cl	Хлорпроизводные
37	³⁷ Cl	Хлорпроизводные
38	H ³⁷ Cl	Хлорпроизводные
39	C ₃ H ₃	Ароматические и гетероциклические соединения
40	Ar	Аргон
43	CH ₃ CO	Ацетилсодержащие соединения (только при большой интенсивности)
44	CH ₃ CHNH ₂ CO ₂	Амины При разложении
45	CH ₃ CHOH CH ₃ OCH ₂ COOH	Спирты Эфиры —
46	NO ₂	—
47	CH ₃ S	—
48	CH ₃ SH	Тиосоединения
50	CH ₃ ³⁵ Cl	Хлорметилпроизводные
51	C ₄ H ₃	Ароматические соединения
52	CH ₃ ³⁷ Cl	Хлорметилпроизводные
58	CH ₂ C(OH)CH ₃ (CH ₃) ₂ NCH ₂	Кетоны Амины
59	CH ₃ C ₃ H ₇ O(CH ₃)OH C ₂ H ₅ CHOH	Спирты —

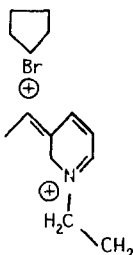
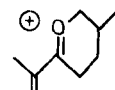
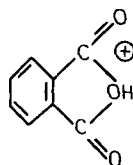
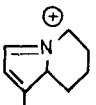
m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ C(OH)NH ₂ COOCH ₃	Эфиры Амиды Метилловые эфиры
60	CH ₂ ONO CH ₂ C(OH) ₂ ONCH ₂ NOH	Алифатические кислоты Эфиры азотистой кислоты Алифатические кислоты
61	CH ₃ C(OH)OH	Сахара Эфиры уксусной кислоты, высокомолекулярные спирты
65	C ₅ H ₅	Ароматические соединения
70		—
71	CH ₂ N(CH ₃)CHCH ₃	Стероидные алкалоиды
72	C ₄ H ₁₀ CH ₂ NCS	Амины Изотиоцианаты
73	CH ₂ CC(OH)OH CH ₂ C(OH)CHON C ₃ H ₇ CHOH C ₃ H ₇ OCH ₂	Алифатические кислоты Сахара Спирты Простые эфиры
74	CH ₂ C(OH)OCH ₃	Метилловые эфиры алифатических кислот
75	CH ₃ CHC(OH) ₂ CH ₃ OCHOCH ₃ C ₆ H ₃	α -Метилкарбоновые кислоты Диметилацетали Дизамещенные производные бензола, содержащие электрофильный заместитель
76	C ₆ H ₄	Производные бензола
77	C ₆ H ₅	Монозамещенные производные бензола, содержащие электрофильный заместитель
80		Алкилпирролы

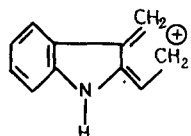
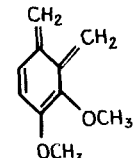
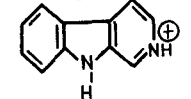
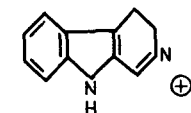
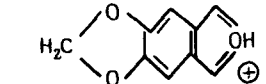
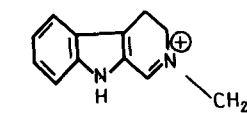
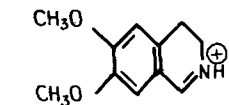
m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
81	$^{81}\text{Br}^-$ H^{79}Br 	—
82		Алкилфураны Пиперидиновые алкалоиды
83		Тропановые алкалоиды
84		Пиперидиновые алкалоиды
87	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHCHCH}_2$ $\text{CH}_2\text{CHC}(\text{OCH}_3)\text{OH}$	Стероидные алкалоиды Метилвые эфиры алифатических кислот
89	C_7H_5	Кислород- и азотсодержащие гетероциклические соединения
90	C_7H_6	Кислород- и азотсодержащие гетероциклические соединения
91	C_7H_7 	Алкилхлориды
92		β - и γ -Моноалкилпиридины, акуаммициновые алкалоиды

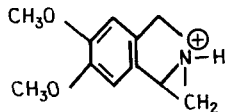
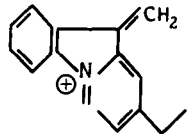
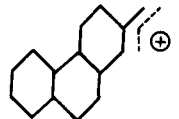
m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
94		Соединения колумбинового типа
95		Метилброматы
96		Пиперидиновые алкалоиды
97		Метилброматы
98		Алкилтиофены
99		Алифатические нитрилы
104		Пиперидиновые алкалоиды
		Этиленкетали циклических соединений (стероиды)
		Дигидрофлавоны

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
105		—
107	—	Акуаммициновые, карпаминового или виндолинового типа
109		Пурины
110		Алкалоиды аспидофрактинового типа
112		Стероидные алкалоиды
114		Стероидные алкалоиды
115		Алкилизоцианаты
119		Пирролизидиновые алкалоиды

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
120		Пирролизидиновые алкалоиды
121		Производные салициловой кислоты, флавоны, изофлавоны
122		Акуаммициновые, норфторкуринового и виндолинового типа
124		Вобазинового, ибogaиновых и виндолинового типа
127		Δ-1,3-Кетостероиды
128		Δ-4,3-Кетостероиды
130		Аспидосперминовые и аспидофрактиновые алкалоиды
130		Иодпроизводные
130		Индолоиды

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
135		Алкилбромиды
136	—	Дигидроплеокарпаминовые, виндолиновые и 2,3-дигидротаберзониновые алкалоиды
138	—	Аспидосперматиновые, дигидроакваммициновые, цинхониновые, ибogaиновые и спартеиновые алкалоиды
139		Дигидроаспидосперматиновые, тетрагидроакваммициновые, дигидроцинхониновые и аспидоальбиновые алкалоиды
143	—	Стероидные сапогенины
144	—	Индолины и индолиновые алкалоиды
149		Индолины и индолиновые алкалоиды
150		Эфиры фталевой кислоты
		Стероидные алкалоиды

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
156		Тетрагидро- β -карбоновые и ибogaиновые алкалоиды
164		Бербериновые и протопиновые алкалоиды
169		Тетрагидро- β -карбоновые алкалоиды
170		Тетрагидро- β -карбоновые алкалоиды
177		Алкалоиды роеадинового типа
180	—	Алкалоиды плеокарпаминового и вобазинового типа
184		Тетрагидро- β -карбоновые алкалоиды
192		Эметиновые алкалоиды
194	—	Дигидроакваммициновые алкалоиды

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
196	—	Тетрагидроакуаммициновые и кондилокарпиновые алкалоиды
206		Эметиновые алкалоиды
208		Эбурнаминовые алкалоиды
217		В кольцах А, В и С-незамещенных стероидов
249	—	Эбурнаминовые и акуаммициновые алкалоиды

Литература. LKB — m/z ion table. Gas Chromatography Mass Spectrometry System GCMS/ML EIT — 686. Printed in Sweden.

8. Значения m/z фрагментов молекулы M — X

m/z	Возможная формула X	Возможный фрагмент
1	$H\cdot$	—
15	$\cdot CH_3$	CH_3 (если интенсивность велика)
16	$\cdot NH_2$	Ароматические амины
	$\cdot O$	Оксиды азота, простые ароматические нитросоединения
17	$\cdot OH$	Простые ароматические кислоты
	NH_3	Диаминсоединения
18	H_2O	Спирты, кислоты

m/z	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
19	$H_2O + H$ F	— Перфторсоединения
20	HF	Алкилфториды
26	CH_3CN	Конденсированные ароматические соединения
27	HCN	Азотсодержащие гетероциклические и простые ароматические амины
28	CO	Хиноны, тропоны, простые фенолы, кислородсодержащие гетероциклические соединения
	$\cdot H + HCN$	Азотсодержащие гетероциклические соединения
	CH_2CH_2	Не классифицированы
29	$CH_2CH_2 + H$ $\cdot C_2H_5$	Не классифицированы Этильные группы или алициклические соединения
	$\cdot CHO$	Простые ароматические альдегиды, простые фенолы
	$CO + H$ CH_2NH	Хиноны Апорфиновые алкалоиды, пурины
30	CH_2O	Ароматические эфиры
	NO	Ароматические нитросоединения
31	OCH_3	Диметилацетали и кетали, сложные метиловые эфиры
	CH_2OH	CH_2OH -группы в разветвленных цепях
32	CH_3OH	Метиловые эфиры ненасыщенных дикарбоновых кислот
33	$H_2O + CH_3$ $HS\cdot$	Гидроксистероиды, терпены Тиосоединения, тиоцианаты
34	H_2S	Тиолы
35	^{35}Cl	Алкилхлориды, хлорангидриды
36	$H^{35}Cl\cdot$ $H_2O + H_2O$	Алкилхлориды Ди- и полиоксисоединения
37	^{37}Cl	Алкилхлориды, хлорангидриды
38	$H^{37}Cl$	Алкилхлориды
41	CH_2CHCH_2 CH_3CN	— —

<i>m/z</i>	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
42	$\cdot\text{CH}_3 + \text{CHCN}$ $\cdot\text{CH}_3\text{CHCH}_2$ CH_2CO Цианамид	— Фенолы и енолацетаты N-ацетилированные соединения Пурины, птеридины
43	$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$ или $\text{CH}_3 + \text{CO}$ $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2$ HCNO	— — — — Пурины, диоксопиперазины
44	CH_3CHO CO_2 $\cdot\text{CONH}_2$ или $\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}$	Циклические пептиды Алифатические альдегиды — Ароматические амиды
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$ $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Этилацетали и кетали Этиловые эфиры ароматических кислот — — Высокомолекулярные первичные спирты с неразветвленными цепями
47	$\cdot\text{NO}_2$ $\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{S}\cdot$	Алифатические нитросоединения — —
48	CH_3SH $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	Метилловые тиоэфиры —
49	$\text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	—
50	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Метилловые эфиры ненасыщенных кислот
54	$\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$	—
55	$\cdot\text{C}_4\text{H}_7$ $\text{CO} + \text{HCN}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HCN}$	— — —
56	Бутилен $\text{CO} + \text{CO}$ $\text{CO} + \text{CH}_2\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2$	Хиноны — —

<i>m/z</i>	Возможная формула фрагмента	Возможный источник
57	$\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ $\text{CO} + \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}\cdot$ $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$ CH_3NCO	— — — —
58	CH_3COCH_3 $\text{NO} + \text{CO}$	Алифатические метилкетоны Ароматические нитросоединения
59	$\cdot\text{COOCH}_3$ $\cdot\text{OCH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2$ $\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$ $\text{CH}_3\text{CHONCH}_2$	— — — —
60	CH_3COOH	Алифатические ацетаты
62	$\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Тиолы
64	O_2 $\text{H}^{35}\text{Cl} + \text{CH}_2\text{CH}_2$	Сульфонамиды Алкилхлориды

XXIII. ТЕРМИНОЛОГИЯ*

Отдел аналитической химии ИЮПАК одобрил ряд рекомендаций по терминологии газовой хроматографии [Pure Appl. Chem., I, 177 (1960); 8, 553 (1964)], а Номенклатурная комиссия разработала унифицированную терминологию для всех видов процессов разделения. В предложенном проекте, одобренном комитетом отдела аналитической химии ИЮПАК, эта работа была распространена на все варианты хроматографии.

Представленные ниже термины взяты из Информационного бюллетеня ИЮПАК (Information Bulletin, Number 15, Recommendations on Nomenclature for Chromatography, February, 1972).

- | | |
|---|--|
| 1. <i>Хроматография</i>
(Chromatography) | Метод, используемый прежде всего для разделения компонентов одной пробы; в процессе разделения компоненты пробы распределяются между двумя фазами — неподвижной и подвижной. Неподвижной фазой может быть твердое вещество или жидкость, нанесенная на твердое вещество, или же сорбент ситового типа (гель) |
|---|--|

* Данная терминология несколько отличается от принятой в СССР. См.: Хроматография газовая. Термины и определения. ГОСТ 17567-81. — Прим. ред.

2. Основные методы
(Principal Methods)

- | | |
|---|---|
| 2.1. Фронтальная
хроматография
(Frontal
Chromatography) | Метод хроматографического разделения пробы (жидкой или газовой), которую непрерывно вводят в хроматографическую колонку или наносят на стартовую линию хроматографического слоя |
| 2.2. Проявительная
(элюентная)
хроматография
(Elution
Chromatography) | Метод хроматографического разделения, при котором элюент пропускают через колонку или хроматографический слой после нанесения пробы |
| 2.3. Вытеснительная
хроматография
(Displacement
Chromatography) | Метод хроматографического разделения, при котором элюент содержит компонент, удерживаемый сильнее, чем компоненты исследуемой пробы |

3. Классификация по используемым фазам*
(Classification According to Phases Used)

Первое слово, входящее в название метода, характеризует подвижную фазу, второе — неподвижную. Неподвижную жидкую фазу наносят на твердое тело (твердый носитель).

- | | |
|---|--------------|
| 3.1. Газовая
хроматография
(Gas Chromatography) | ГХ
(GC) |
| 3.2. Газо-жидкостная
хроматография
(Gas-Liquid
Chromatography) | ГЖХ
(GLC) |

* Более подробно вопросы классификации видов хроматографии рассмотрены в Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева, № 6, 626 (1980). — Прим. ред.

- 3.3. Газоадсорбционная
хроматография
(газо-твердофазная) ГАХ
(Gas-Solid
Chromatography) (GSC)
- 3.4. Жидкостная
хроматография ЖХ
(Liquid
Chromatography) (LC)
- 3.5. Жидко-жидкостная
хроматография ЖЖХ
(Liquid-Liquid
Chromatography) (LLC)
- 3.6. Жидко-твердофазная
хроматография ЖТХ
(Liquid-Solid
Chromatography) (LSC)
- 3.7. Жидко-гелиевая
хроматография* ЖГХ
(Liquid-Gel
Chromatography) (LGC)

В газовой хроматографии распределение между газовой и жидкой или соответственно газовой и твердой фазами может быть неочевидным, так как твердые неподвижные фазы модифицируют жидкими соединениями, а жидкие неподвижные фазы наносят на твердые носители, которые влияют на механизм адсорбции. Поэтому проводя классификацию по используемым фазам, необходимо выбирать такой термин, который характеризует преобладающий эффект. Жидко-гелиевая хроматография включает хроматографию на сорбентах со структурой геля и ионнообменную хроматографию (ср. 4.4)

* Применяется также термин гель-хроматография.

4. Классификация по механизму разделения (Classification According to Mechanisms)

В тех случаях, когда преобладающий механизм разделения не установлен, этим видом классификации не следует пользоваться, поскольку часто одновременно действует более чем один механизм.

- | | |
|--|--|
| <p>4.1. Адсорбционная
хроматография
(Adsorption
Chromatography)</p> | <p>Метод хроматографического разделения, основанный главным образом на различии в адсорбционном сродстве компонентов по отношению к активному твердому веществу</p> |
| <p>4.2. Распределительная
хроматография
(Partition
Chromatography)</p> | <p>Метод хроматографического разделения, основанный преимущественно на различии в растворимости (абсорбции) компонентов в неподвижной фазе (газо-жидкостная хроматография) или различием в растворимости (абсорбции, распределении) компонентов в подвижной и неподвижной фазах (жидко-жидкостная хроматография)</p> |
| <p>4.3. Ионообменная
хроматография
(Ion-Exchange
Chromatography)</p> | <p>Метод хроматографического разделения, обусловленный главным образом различием в ионообменном сродстве компонентов к неподвижной фазе</p> |
| <p>4.4. Эксклюзионная
хроматография
(Permeation
Chromatography)</p> | <p>Метод хроматографического разделения, основанный прежде всего на эффекте исключения, обусловленном различием в размере или форме молекул (например, в хроматографии на молекулярных ситах — molecular-sieve chroma-</p> |

tography) или в заряде (например, в хроматографии с исключением ионов — ion-exclusion chromatography)

Термин гелевая эксклюзионная (ситовая) хроматография (gel-permeation chromatography) широко применяется для наименования такого процесса, в котором неподвижной фазой является набухший гель. Термин гель-фильтрация (gel-filtration) не рекомендуется*

4.5. Хроматография, основанная на образовании соединения (Compound-Formation Chromatography)

Метод хроматографического разделения, основанный на образовании (или диссоциации) молекулярных соединений в неподвижной фазе, например на образовании комплексов фермент—субстрат, антиген—антитело, олефин—нитрат серебра и реакции с хелатными смолами**. Следует четко разграничивать хроматографию с образованием соединения и селективное элюирование, определение которого дано в п. 6.4.

5. Классификация по методике разделения (Classification According to Techniques Used)

5.1. Колоночная хроматография КХ

* Наиболее удачным представляется термин ситовая хроматография. — Прим. ред.

** А также образование осадка (осадочная хроматография). — Прим. ред.

(Column Chromatography) (CC)

5.2. Капиллярная хроматография (Open-Tube Chromatography)

5.3. Хроматография на бумаге (Paper Chromatography) ХБ

(PC)

5.4. Тонкослойная хроматография (Thin-Layer Chromatography) ТСХ

(TLC)

5.5. Хроматография с нитью (Filament Chromatography)

6. Специальные методики хроматографического разделения (Terms for Special Techniques)

6.1. Хроматография с программированием температуры (Temperature-Programmed Chromatography) Методика разделения, при которой температура колонки меняется требуемым образом в заданном интервале времени или в течение всего процесса разделения

6.1. Хроматография с программированием потока (Flow-Programmed Chromatography) Метод разделения, при котором расход (скорость) подвижной фазы меняется необходимым образом в заданном интервале времени или в течение всего процесса разделения

6.3. Хроматография с высаливанием (в ЖХ) Методика разделения, при которой к элюенту добавляют несорбирующийся электролит,

- (Salting Out Chromatography) чтобы изменить характер равновесного распределения разделяемых компонентов
- 6.4. Селективное элюирование (в ЖХ) (Selective Elution) Методика элюирования, при которой используют специфический элюент, например комплексообразующий агент, образующий устойчивые и несорбирующиеся комплексы с одним или несколькими соединениями, подлежащими хроматографированию, но лишь в незначительной степени влияющий на остальные компоненты пробы
- 6.5. Многократное элюирование (Multiple Elution) Методика элюирования, при которой используют последовательно два или более элюентов различного состава
- 6.6. Ступенчатое элюирование (Stepwise Elution) Методика элюирования, при которой последовательно используют два или более элюентов различного состава для элюирования компонентов пробы при однократном хроматографировании
- 6.7. Двумерная хроматография (в ХБ и ТСХ) (Two-Dimensional Chromatography) Методика, используемая в хроматографии на бумаге и в тонкослойной хроматографии: компоненты элюируются (обычно различными элюентами) дважды: сначала в одном, а затем в другом направлении, образующем прямой угол с первым. Обычно эти два элюирования проводят с разными элюентами

- 6.8. Градиентная хроматография (Gradient Chromatography)
- 6.8.1. Градиентное элюирование (Gradient Elution) Методика элюирования, при которой состав элюента непрерывно меняется
- 6.8.2. Градиентный слой или градиентная насадка (Gradient-layer or Gradient-packing) Элюирование на градиентном слое или градиентной насадке (с различными неподвижными фазами, различным содержанием неподвижных фаз и т. д.) (см. п. 8.13)
- 6.9. Хроматография с обращенными фазами (обращенно-фазовая хроматография) (Reversed-phase Chromatography) Применяемая в жидко-жидкостной хроматографии методика элюирования, при которой неподвижная фаза неполярна (например, бумага, пропитанная углеводородами или силиконами), а подвижная полярна
7. Термины, связанные с общими характеристиками метода (Terms Relating to the Method in General)
- 7.1. Хроматограмма (Chromatogram)
- а. График зависимости изменения концентрации элюата или пропорциональной ей величины от объема элюата или от длительности элюирования
- б. Картина, получаемая на пластинке или бумаге после разделения смеси и обнаружения компонентов
- 7.2. Кривая элюирования (Elution Curve) Хроматограмма или часть хроматограммы, записанная с использованием методики элюирования

- 7.3. Хроматографирование (Chromatograph (verb)) Разделение смеси на компоненты методом хроматографии (см. п. 1)
- 7.4. Хроматограф (Chromatograph (noun)) Комплект приборов и устройств, предназначенных для хроматографического разделения
- 7.5. Элюирование (Elute) Разделение методом элюентной хроматографии. Элюирование продолжают до тех пор, пока компоненты не выйдут из колонки (в колоночной хроматографии)
- 7.6. Экстрагирование (Extract (verb)) Извлечение соединения из хроматографической зоны с помощью растворителя
- 7.7. Зона (Zone) Участок хроматографической колонки или слоя, в которой сосредоточены один или более компонентов
- 7.8. Пятно (в ХБ, ТСХ) (Spot) Зона приблизительно круглой формы на бумажной или тонкослойной хроматограмме
- 7.9. Стартовая точка или линия (в ХБ) (Starting Point or Line) Точка или линия на хроматографическом слое, в которую наносят хроматографируемую пробу
- 7.10. Нулевая линия (в КХ) (Baseline) Участок хроматограммы, регистрируемый в тот момент, когда из колонки выходит только элюент или соответственно только газ-носитель
- 7.11. Пик (в КХ) (Peak) Участок дифференциальной хроматограммы, регистрирующий изменение сигнала детектора или концентрации компонента хроматографируемой

смеси в элюате, выходящем из колонки (рис. XXIII.1). Если разделение неполное, то пики двух или более компонентов могут накладываться друг на друга (неполностью разрешенные пики)

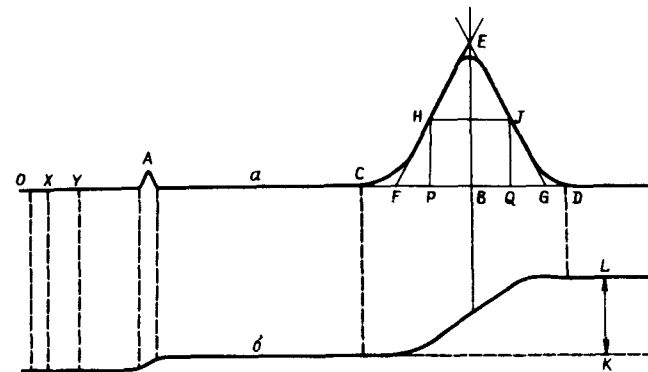


Рис. XXIII.1. Схема дифференциальной (а) и интегральной (б) хроматограммы.

- 7.12. Элюентная полоса (в ХБ) (Elution Band) То же, что и пик (зона)
- 7.13. Образование хвоста (пологий тыл) (в КХ, ТСХ, ХБ) (Tailing) Асимметрия пика, обусловленная тем, что передний фронт более крутой по отношению к нулевой линии, чем задний фронт («хвост»). В бумажной и тонкослойной хроматографии образование хвоста у зоны выражается наличием более размытой области по направлению движения потока растворителя

- 7.14. Образование более пологого переднего фронта (в КХ, ТСХ, ХБ) (Fronting) Асимметрия пика, обусловленная тем, что передний фронт расположен по отношению к нулевой линии более полого, чем задний. В хроматографии на бумаге и тонкослойной хроматографии это выражается деформацией зоны: в своей фронтальной части она более размыта по направлению движения потока
- 7.15. Ступенька (на интегральной хроматограмме) (в КХ) [Step (on an integral chromatogram)] Участок интегральной хроматограммы, регистрирующий изменение сигнала детектора, который пропорционален количеству данного компонента до тех пор, пока этот компонент не выйдет из колонки (см. рис. XXIII.1)
- 7.16. Высота ступеньки (на интегральной хроматограмме) (в КХ) [Step Height (on an integral chromatogram)] Расстояние в направлении перпендикуляра к оси времени или объема между нулевой линией и кривой, которая регистрируется в результате образования ступеньки на интегральной хроматограмме (KL, рис. XXIII.1)
- 7.17. Внутренний стандарт (Internal Standard) Соединение, добавляемое в известной концентрации к анализируемой пробе, например с целью устранения необходимости точного измерения количества введенной пробы
- 7.18. Маркер (свидетель) (Marker, reference substance) Вещество, которое хроматографируется вместе с пробой или отдельно от нее и служит для идентификации компонентов анализируемой смеси

8. Термины, связанные с процессом хроматографирования и с приборами

(Terms Relating to the Separation Process and the Apparatus)

- 8.1. Колонка (в КХ) (Column) Трубка, заполненная неподвижной фазой, через которую проходит подвижная фаза
- 8.2. Насадка (сорбент) (в КХ) (Packing Material) Активное твердое вещество, неподвижная фаза + твердый носитель или набухший гель, помещаемые в колонку. Термин «насадка» для колонок относится к материалу, используемому для заполнения колонки, а термины «неподвижная фаза» и «носитель» — к характеристике насадки и к процессу приготовления сорбента
- 8.3. Заполненная колонка (в КХ) (Packed Column) Колонка с насадкой (сорбентом). Насадочная колонка
- 8.4. Капиллярная колонка (в КХ) (Open Tubular Column) Капилляр, в котором роль неподвижной фазы играет его внутренняя поверхность, на которую нанесены неподвижная жидкая фаза и слой адсорбента
- 8.5. Подвижная фаза (Mobile Phase) Фаза, которая перемещается по хроматографической колонке или по тонкому слою вместе с компонентами пробы или без них
- 8.6. Элюент (в КХ, ГХ) (Eluent) Жидкость или газ, используемые для элюирования (см. п. 7.6)
- 8.7. Газ-носитель (в ГХ) (Carrier Gas) Газ, который переносит пробу через колонку (газовая подвижная фаза)

- 8.8. Неподвижная фаза (Stationary Phase) Неподвижная фаза, на которой происходит разделение. В газоадсорбционной или жидкоадсорбционной хроматографии неподвижной фазой является твердое вещество с активной развитой поверхностью, а в газоадсорбционной и жидко-жидкостной хроматографии неподвижной служит жидкая фаза, нанесенная на поверхность твердого носителя
- 8.9. Адсорбент (в ГТХ, ЖТХ) (Active Solid) Твердое вещество, обладающее адсорбционными свойствами (и используемое как насадка)
- 8.10. Модифицированный адсорбент (в ГХТ, ЖТХ) (Modified Active Solid) Активное твердое вещество, адсорбционные свойства которого изменены добавлением газа, жидкости или другого твердого вещества
- 8.11. Твердый носитель (в ГЖХ, ЖЖХ) (Solid support) Твердое вещество, по возможности инертное, носитель жидкой фазы
- 8.12. Несущая пластинка (в ТСХ) (Support Plate) Подложка с нанесенным на нее тонким слоем
- 8.13. Градиентный слой или градиентная насадка (в КХ, ТСХ) (Gradient Layer or Gradient Packing) Слой или насадка колонки, по длине которых непрерывно меняется какое-либо их свойство, влияющее на разделение, например pH
- 8.14. Устройство для ввода пробы (в КХ) (Sample Injector) Приспособление, при помощи которого проба вносится в элюент, газ-носитель или вообще в колонку
- 8.15. Байпасный инжектор Особое устройство для ввода

- (в КХ) (By-pass Injector) пробы, с помощью которого элюент или газ-носитель можно временно отключить от испарителя, чтобы предотвратить поступление пробы в колонку
- 8.16. Насыщение камеры (в ХБ, ТСХ) (Chamber Saturation) Равномерное распределение паров элюента в камере перед хроматографированием
- 8.17. Насыщение слоя (в ХБ, ТСХ) (Layer Equilibration) Насыщение неподвижной фазы парами подвижной фазы
- 8.18. Элюат (в ХБ, ТСХ, ЖХ) (Eluate) Жидкость, вытекающая из хроматографической колонки или из слоя во время элюирования
- 8.19. Обнаружение (детектирование) (Detection) Процесс установления присутствия хроматографически отделенного соединения (компонента)
- 8.20. Дифференциальный детектор (в КХ) (Differential Detector) Детектор, сигнал которого зависит от различия в составе элюата или подвижной фазы и газа-носителя
- 8.21. Интегральный детектор (в КХ) (Integral Detector) Детектор, сигнал которого определяется общим количеством прошедшего через него компонента
- 8.22. Фронт растворителя (в ХБ, ТСХ) (Solvent Front) Линия, очерчивающая фронт элюента
- 8.23. Расстояние продвижения растворителя (в ХБ, ТСХ) (Solvent Migration Distance) Расстояние, которое проходит растворитель от старта до фронта
- 8.24. Температура разделения Температура колонки или слоя, при которой осуществляется

- (Separation Temperature) хроматографическое разделение
- 8.25. Температура ввода (Injection Temperature) Температура устройства для ввода пробы
- 8.26. Начальная и конечная температура (Initial and Final Temperature) Эти термины используются в хроматографии с программированием температуры.

Примечание. Приводя температуру разделения и ввода, необходимо указывать, какая температурная шкала используется

9. Термины, относящиеся к количественным оценкам, данным по удерживанию и теории хроматографии
(Terms Relating to Quantitative Evaluation, Retention Data, the Theory of Chromatography)

- 9.1. Объем колонки (в КХ)
(Column Volume) Общий объем той части колонки, которая содержит неподвижную фазу. Рекомендуется указывать внутренний диаметр и высоту или длину колонки, которая занята неподвижной фазой в используемых хроматографических условиях. Если вследствие набухания насадки возможны изменения, необходимо уточнять, при каких условиях определялась высота
- 9.2. Объем слоя (в КХ)
(Bed Volume) То же, что и объем заполненной колонки
- 9.3. Свободный объем V_1 (в КХ)
(Interstitial Volume, V_1) Объем, занятый подвижной фазой в заполненной колонке. Он не включает никакого иного объема, кроме объема за-

- полненной части колонки, т. е. в него не входят, например, объем устройства для ввода пробы или объем детектора. В жидкостной хроматографии свободный объем совпадает с объемом подвижной фазы (жидкой в заполненной части). В газовой хроматографии он отвечает объему, который был бы занят газом-носителем при атмосферном давлении и нулевой скорости потока в заполненной части
- 9.4. Относительная доля свободного объема ε_1 (в КХ)
(Interstitial Fraction) Доля свободного объема в единице объема заполненной колонки: $\varepsilon_1 = V_1/x$ (может выражаться также в процентах)
- 9.5. Объем неподвижной фазы V_s (в КХ)
(Volume of the Stationary Phase V_s) Объем колонки, занятый неподвижной жидкой фазой, адсорбентом или гелем. Объем твердого носителя в него не входит
- 9.6. Доля неподвижной фазы ε_s (в КХ)
(Stationary-Phase Fraction ε_s) Объем неподвижной фазы, приходящийся на единицу объема заполненной колонки:
 $\varepsilon_s = V_s/x$
- 9.7. Фазовое отношение β (в ГЖХ)
(Phase Ratio β) Отношение объема подвижной фазы к объему неподвижной фазы в распределительной колонке:
 $\beta = V_1/V_s$
- 9.8. Мертвый объем (Hold-up Volume* V_M) Объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения. В газовой

* Ранее применялся термин dead volume.

- хроматографии измеряют как этот объем, так и температуру и давление на выходе из колонки. Мертвый объем — это объем элюента или газаносителя, который необходим для того, чтобы вывести неудерживаемый компонент; этот объем включает весь объем прибора — от устройства для ввода пробы до детектора (*OX*, *OY* на рис. XXIII.1)
- 9.9. Газовый мертвый объем (в ГХ)
(Gas Hold-up Volume) Термин, употребляемый в газовой хроматографии, синоним мертвого объема
- 9.10. Основание пика (в КХ)
(Peak Base) Прямая, проведенная через две крайние точки в основании пика (*CD* на рис. XXIII.1)
- 9.11. Площадь пика (в КХ)
(Peak Area) Площадь, заключенная между контуром пика и его основанием (*CHEJD* на рис. XXIII.1)
- 9.12. Максимум пика (в КХ)
(Peak Maximum) Точка пика, соответствующая максимальному сигналу детектора (*E* на рис. XXIII.1)
- 9.13. Высота пика (в КХ)
(Peak Height) Расстояние между максимумом пика и его основанием (*BE* на рис. XXIII.1), измеряемое по оси «сигнал детектора»
- 9.14. Ширина пика W (в КХ)
(Peak Width W) Отрезок основания пика, ограниченный касательными в точках перегиба на его склонах и спроектированный на ось времени или объема (*FG* на рис. XXIII.1)
- 9.15. Ширина пика на половине его высоты $W_{0,5}$ (к КХ) Длина отрезка линии, параллельной основанию пика и делящей высоту пика пополам;

- (Peak Width at Half-Height $W_{0,5}$) определяется точками пересечения этой прямой с обоими склонами пика и равняется проекции отрезка на ось времени или объема (*PQ* на рис. XXIII.1)
- 9.16. Объемная скорость (Flow-Rate) Объемная скорость потока подвижной фазы ($\text{см}^3/\text{мин}$). В газовой хроматографии (ГХ) измеряется при температуре колонки и давлении на ее выходе
- 9.17. Линейная скорость потока F
(Linear Flow Rate, F) Объемная скорость потока (расход) подвижной фазы, деленная на поперечное сечение колонки $[(\text{см}^3/\text{мин})/\text{см}^2 = \text{см}/\text{мин}]$. Равна линейной скорости потока в колонке того же диаметра, но без насадки
- 9.18. Скорость подвижной фазы или газаносителя в свободном объеме U (U_0 на выходе из колонки в ГХ)
[Interstitial Velocity of the Mobile Phase or of the Carrier Gas, U (U_0 at the column outlet in GC)] Линейная скорость подвижной фазы внутри насадки колонки, численно выражаемая средней величиной по отношению к свободному поперечному сечению (см. п. 9.4). В идеализированных условиях ее можно рассчитать по уравнению $U = F/\varepsilon_1$
- 9.19. Средняя скорость газаносителя в промежутках $\bar{U}$
(Interstitial Mean Velocity of the Carrier Gas, $\bar{U}$) Скорость газаносителя в свободном объеме, умноженная на поправочный коэффициент градиента давления (см. п. 9.24): $\bar{U} = Fj/\varepsilon_1$

9.20. Объемы удерживания
(Retention Volumes)

Удерживание компонентов можно измерять временем, расстоянием и объемом. Если расход подвижной фазы и скорость перемещения ленты регистратора постоянны, то объемы удерживания пропорциональны времени и расстоянию. Все приведенные ниже определения относятся к объему. Пропорциональность между объемом, временем и расстоянием иллюстрируют рис. XXIII.1 и XXIII.2, которые помогают пояснить определения

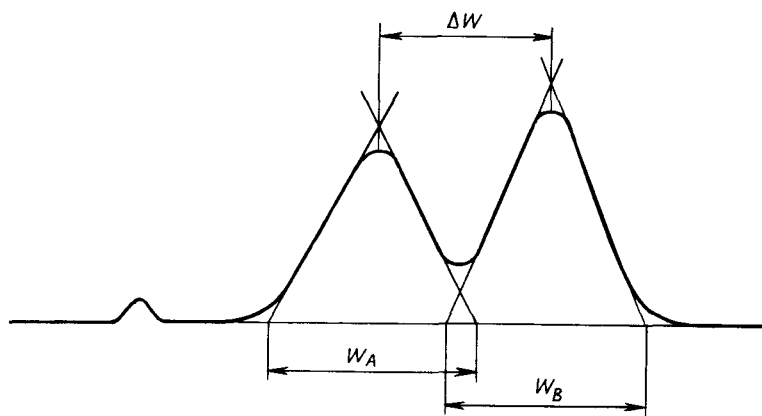


Рис. XXIII.2. Разделение пиков.

9.21. Общий объем удерживания V_R
(Total Retention Volume, V_R)

Объем газа-носителя или элюента, прошедшего через хроматографическую установку с момента ввода пробы до момента появления максимума

пика определяемого компонента (OB на рис. XXIII.1). Этот термин используют в тех случаях, когда пробу вводят в поток подвижной фазы; он включает объем несorbируемого компонента V_M (OA на рис. XXIII.1). В газовой хроматографии объем подвижной фазы (газа-носителя) измеряют на входе или на выходе из прибора

Примечание. Термин «общий» в данном определении можно опустить и в тех случаях, когда нет необходимости в учете каких-либо других факторов, можно использовать термин объем удерживания (retention volume)

9.22. Элюируемый объем $\bar{V}$ (в ЖХ)
(Peak Elution Volume, $\bar{V}$)

Объем элюента, прошедший через колонку от момента начала элюирования до момента появления максимума пика (YB на рис. XXIII). Он не включает ни объем подвижной фазы, который вытекает при внесении пробы в колонку, ни объем этой фазы в детекторе, если таковой используется. Иногда после введения пробы перед началом элюирования колонку промывают растворителем, чтобы удалить не удерживаемые компоненты. Получаемый при этом элюент не включают в элюируемый объем пика, кроме таких случаев, когда в течение этого времени вещества из пробы передвигались вдоль колонки (см. п. 6.6)

- 9.23. Приведенный объем удерживания V'_R (в КХ)
(Adjusted Retention Volume, V'_R)
- Объем удерживания за вычетом мертвого объема, т. е.
 $V'_R = V_R - V_M = \bar{V} - V_I$
(4B на рис. XXIII.1)

- 9.24. Поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления j (в ГХ)
(Pressure-Gradient Correction Factor, j)
- Коэффициент, позволяющий учитывать влияние на скорость подвижной газовой фазы ее сжимаемости. Если P_i и P_0 — давление газа-носителя соответственно на входе и на выходе из колонки, то

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \right]$$

- 9.24. а. Исправленный объем удерживания V_R^0 (Corrected Retention Volume, V_R^0)
- Произведение общего объема удерживания V_R на поправочный коэффициент j :
 $V_R^0 = V_R j$

- 9.25. Чистый объем удерживания V_N (в ГХ)
(Net Retention Volume, V_N)
- Приведенный объем удерживания, умноженный на поправочный коэффициент j
 $V_N = jV'_R$

- 9.26. Удельный объем удерживания V_g (в ГХ))
- Чистый объем удерживания при 0 °С, отнесенный к одному грамму неподвижной фазы:

$$V_g = 273 V_N (T w_L j V'_R) T w_L$$

где T — температура колонки, К; w_L — масса неподвижной жидкой фазы

- 9.27. Относительное удерживание $r_{A/B}$ (Relative Retention, $r_{A/B}$)
- Приведенный объем удерживания вещества А, отнесенный к аналогичному объему стандарта В, определенному в идентичных условиях:

$$r_{A/B} = \frac{(V'_g)_A}{(V'_g)_B} = \frac{(V'_N)_A}{(V'_N)_B} = \frac{(V'_R)_A}{(V'_R)_B}$$

Следует обратить внимание, что

$$r_{A/B} \neq (V_R)_A / (V_R)_B \neq (\bar{V} / V_B)$$

- 9.28. R_f
(R_f -value)

Отношение расстояния, пройденного центром зоны, к расстоянию, пройденному за то же время фронтом подвижной фазы (иногда представляют в виде $100 \cdot R_f$)

- 9.29. R_B
(R_B -value)

Отношение расстояния, пройденного центром зоны, к расстоянию, пройденному за то же время стандартом В (иногда представляют как $100 \cdot R_B$)

- 9.30. Константа распределения k_D (см. разд. V.12)
(Distribution Constant, k_D)

Отношение концентрации исследуемого компонента в одной определенной форме в неподвижной фазе к его же концентрации в подвижной фазе в условиях равновесия. Обе концентрации должны быть рассчитаны на единицу объема фазы. Термином «коэффициент распределения» (partition coefficient) для обозначения указанного отношения пользоваться не рекомендуется

В хроматографии один и тот же компонент может существовать более чем в одной форме; эти формы чаще всего не охарактеризованы (а возможно, даже и не известны), вследствие чего для определения условий хроматографиче-

ского разделения в колонке обычно удобнее пользоваться одним из приведенных ниже терминов, определяемых через аналитическую концентрацию (или количество) компонента, причем под аналитической концентрацией (или количеством) понимается его общая концентрация (или количество) независимо от возможности существования компонента в ассоциированной или диссоциированной форме.

9.31. Коэффициент концентрации D_c — Отношение аналитической концентрации компонента в неподвижной фазе к его аналитической концентрации в подвижной фазе:

$$D_c = \frac{\text{Количество компонента/см}^3 \text{ неподвижной фазы}}{\text{Количество компонента/см}^3 \text{ подвижной фазы}}$$

9.32. Коэффициент распределения массы D_m — Доля $(1 - R)$ компонента в неподвижной фазе, деленная на его долю (R) в подвижной фазе:

$$D_m = \frac{\text{Количество компонента в неподвижной фазе}}{\text{Количество компонента в подвижной фазе}}$$

Рекомендуется вместо термина «коэффициент емкости» (capacity factor)

9.33. Коэффициенты распределения D_g , D_v , D_s (Distribution Coefficients, D_g , D_v , D_s) — Количество компонента, содержащееся в определенном количестве неподвижной фазы или в неподвижной фазе с определенной площадью поверхности, деленное на его аналитическую концентрацию в подвижной фазе (индексы g, v и s указывают на способ спецификации неподвижной фазы):

$$D_g = \frac{\text{Количество компонента/г сухой неподвижной фазы}}{\text{Количество компонента/см}^3 \text{ подвижной фазы}}$$

применяется в ионообменной и в итовой хроматографии, где происходит набухание геля, а также в адсорбционной хроматографии, если площадь поверхности адсорбента неизвестна;

$$D_v = \frac{\text{Количество компонента в неподвижной фазе/см}^3 \text{ твердой фазы}}{\text{Количество компонента/см}^3 \text{ подвижной фазы}}$$

применяется в тех случаях, когда определять массу твердой фазы сложно;

$$D_s = \frac{\text{Количество компонента/м}^2 \text{ поверхности}}{\text{Количество компонента/см}^3 \text{ подвижной фазы}}$$

применяется в адсорбционной хроматографии в тех случаях, когда используются хорошо охарактеризованные адсорбенты с известной площадью поверхности.

Примечание. Индексы у символов D_c , D_m , D_g , D_v и D_s можно опустить, если вероятность путаницы исключена. Значения этих коэффициентов, которые позволяют охарактеризовать равновесие между двумя фазами, можно определить, проводя измерения в условиях статического равновесия. Они могут быть отнесены и к удерживаемым объемам, поскольку часто измерение последних представляет собой наиболее удобное экспериментальное средство определения коэффициентов распределения.

9.34. Коэффициент разделения $\alpha_{A/B}$ — Отношение коэффициентов распределения D_A/D_B двух соеди-

- (Separation Factor, $\alpha_{A/B}$) нений А и В, измеренных в одинаковых условиях. Принято так соотносить компоненты, чтобы эта величина была больше единицы
- 9.35. Степень разделения R_s (Peak Resolution, R_s) Мера разделения двух пиков. Определяется расстоянием между их максимумами и средним арифметическим их ширины (см. рис. XXIII.2)
- 9.36. Число теоретических тарелок n Число, характеризующее эффективность колонки, меру размывания; определяется по уравнению

$$n = 16 \cdot (\text{объем элюирования пика} / \text{ширина пика})^2$$

В газовой и некоторых видах жидкостной хроматографии объемы устройства для ввода пробы и детектора незначительны, вследствие чего n можно выразить следующим образом:

$$n = 16 \cdot (\text{общий объем удерживания} / \text{ширина пика})^2 *$$

- 9.37. Число необходимых эффективных теоретических тарелок N (Effective Theoretical Plate Number, N) Число эффективных теоретических тарелок, необходимых для достижения данной степени разделения R_s для соединений А и В, характеризующихся коэффициентом разделения $\alpha_{A/B}$.

* В этом определении ширина пика должна выражаться в единицах объема. Обычно измеряют расстояние на хроматограмме до максимума пика и делят на ширину пика (все величины измеряются в миллиметрах); принято использовать выражение для n : $n = 5,54$ (объем элюирования/ширина пика на половине его высоты) (см. п. 9.15). — Прим. ред.

$$N = 4R_s / (\alpha_{A/B} - 1)$$

- 9.38. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ, h мм) (Height Equivalent to a Theoretical Plate (HETP), h mm) Длина колонки, деленная на число теоретических тарелок
- 9.39. Высота, эквивалентная эффективной теоретической тарелке (ВЭЭТТ) H (Height Equivalent to an Effective Theoretical Plate (HEETP), H) Длина колонки, деленная на число эффективных теоретических тарелок
- 9.40. Индекс удерживания I^* (Retention Index, I) Число, получаемое методом логарифмической интерполяции и связывающее приведенный объем удерживания компонента А с приведенными объемами удерживания нормальных парафинов. При этом, согласно определению, каждому n -парафину произвольно приписан индекс, равный увеличенному в сто раз числу его углеродных атомов. Таким образом, индекс I_A вещества А задается формулой

$$I_A = 100N + 100n \frac{\log V'_R(A) - \log V'_R(N)}{\log V'_R(N + n) - \log V'_R(N)}$$

где $V'_R(N + n)$ и $V'_R(N)$ — приведенные объемы удерживания двух n -парафинов с числом углеродных атомов N и

$N + n$, причем первый из этих объемов больше, а второй меньше $V'_R(A)$

Составлен ст н с канд хим наук Д Чобановым и обсуждена коллективом в составе проф Н Иорданов, проф Ас Трифонов, проф Ас Попов, ст н с канд хим наук Н Димов, доц к х н Н Пеев и ст н с канд хим наук Н Коцев Редактор н с Е Русева

ЛИТЕРАТУРА

I Газ-носитель

- 1 Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии Газовая хроматография Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге — М Мир, 1964, с 543
- 7 Harris W E , Hebgood H W , Talanta, **11**, 115 (1964)
- 11 James A T , Martin A Y P , Biochem J , **52**, 238 (1952)
- 12 Purnell Y H , Gas Chromatography John Wiley and Sons, New York, 1962
- 13 Van Deemter J J , Zuiderweg E Y , Klinkenberg A , Chem Eng Sci , **5**, 271 (1957)
- 14 Жуховицкии А А Газовая хроматография Труды I Всесоюзной конференции — М Изд АН СССР, 1960, с 5
- 15 Jones W L , Anal Chem , **33**, 829 (1961)
- 16 Giddings J G , Dynamics of Chromatography, Part I, Marcel Dekker, New York, 1965
- 17 Giddings J C , Nature, **184**, 357 (1959), **188**, 847 (1960)

II. Неподвижная фаза

- 1 Kiselev A V , Disc Faraday Soc , **40**, 205 (1965)
- 4 Petsev N , Dimitrov Chr , J Chromatogr , **30**, 332 (1967)
- 6 Gerrarel W , Hanks S J , Mooney E F , in Gas Chromatography, 1960, R P W Scott (Ed), Butterworths, London, 1961, p 199
- 7 Вигдергауз М С Расчеты в газовой хроматографии — М Химия, 1978, с 22
- 8 Bayer E , Angew Chem , **71**, 299 (1959)
- 9 Herington E F , in Vapour Phase Chromatography, D H Desty (Ed), Butterworths, London, 1957, p 5
- 10 Rohrschneider L , Z anal Chem , **170**, 256 (1959)
- 11 Rohrschneider L , J Chromatogr , **17**, 1 (1965), **22**, 6 (1966)
- 13 McReynolds W O , J Chromatogr , Sci , **8**, 685 (1970)

III Твердые носители и адсорбенты

- 6 Болотов Б А , Комаров В А , Низовкина Т В Практические работы по диагностическому катализу — Л Изд во ЛГУ, 1959, с 74

- 7 Fricke R, Handbuch der Katalyse, Bd 4, Athen, 1943, S 153, Analytical Chemistry by Work Tool, v 1, Oxford, 1954
- 12 Брек Д Цеолитовые молекулярные сита — М Мир, 1976
- 13 Киселев А В, Яшин Я И Газоадсорбционная хроматография — М Наука, 1967, с 256
- 14 Туркельтауб Н М, Лускина Б М, Паламарчук Н А Журн анал хим, 22, 1089 (1967)

IV. Насадки

- 2 Супина В Насадочные колонки в газовой хроматографии — М Мир, 1977, с 146
- 3 Horning E C, Moscatelli E A, Sweeley C C, Chem and Ind, 1957, 751

V. Хроматографическая колонка

- 5 Жуховицкии А А, Туркельтауб Н М Газовая хроматография — М Гостоптехиздат, 1959, с 272
- 6—8 Кеулеманс А Хроматография газов — М ИЛ, 1959, с 272
- 9 Van de Craats F, Keulemans A I M, Kwantes A, Factors Determining Column Efficiency in Gas Liquid Partition Chromatography (Symposium on Vapor Phase Chromatography) Inst on Petroleum, London, 1956, Van Deemter J J, Zuiderweg F J, Klinkenberg A, Chem Eng Sci, 5, 274 (1956)
- 11 Giddings J C, Anal Chem, 37, 1580 (1956)
- 12 Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии Газовая хроматография Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге — М Мир, 1964, с 545
- 17 Филлипс К Хроматография газов — М ИЛ, 1958, с 19
- 18 Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии Газовая хроматография Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге — М Мир, 1964, с 547
- 19 James A T, Martin A J P, Biochem J, 50, 679 (1952)
- 21 Purnell J H, J Chem Soc, 1960, 1268
- 22 Purnell J H, J Chem Soc, 1960, 1268
- 24 Purnell J H, Nature, 184, 2009 (1959), J Chem Soc, 1960, 1268
- 28 Курс физической химии /Под ред чл корр АН СССР Я Н Герасимова — М Химия, 1969, т 1, с 519
- 29 Glueckauf E, Trans Faraday Soc, 51, 34 (1955)

VI. Детекторы

- 2 Жуховицкии А А, Туркельтауб Н М Газовая хроматография — М Гостоптехиздат, 1962, с 257
- 4 Приборы для хроматографии — М Машиностроение, 1973, с 83

- 5 Ногаре С Д, Джувет Р С Газожидкостная хроматография — Л Недра, 1966, с 223
- 6 Walker R E, Westenberg A A, Rev Sci Instr, 28, 789 (1957)
- 7 Schmanch L J, Anal Chem, 29, 1263 (1957)
- 8 Мак-Неур Г, Бонелли Э Введение в газовую хроматографию — М Мир, 1970, с 86
- 9 Dumbat M, Porter P E, Siross F H, Anal Chem, 31, 1206 (1959)
- 10 Бражников В В Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии — М Наука, 1974, с 25, Joung I G, Gas Chromatography, H J Noebels Ed, Acad Press, New York, 1961, p 75
- 14 Мак-Неур Г, Бонелли Э Введение в газовую хроматографию — М Мир, 1970, с 79

VII. Пробы и их ввод

- 1 Klinkenberg A, in Gas Chromatography, 1960, R P W Scott (Ed), Butterworths, 1960, p 182
- 2 Khan M D, Lab Practice, 10, №12, 709 (1961)
- 3 Glueckauf E, Trans Faraday Soc, 51, 34 (1955), Van Deemter J J, Zuiderweg F J, Klinkenberg A, Chem Eng Sci, 5, 271 (1956)
- 5 Кеулеманс А Хроматография газов — М ИЛ, 1959, с 198, Жуховицкии А А, Туркельтауб Н М Газовая хроматография — М Гостоптехиздат, 1962, с 75

VIII. Хроматографический пик

- 1 Ettre L S, J Gas Chromatogr, 1, 36 (1963)
- 2 Bandisch J, Papendick H D, Schloder V, Chromatographia, 3, 469 (1970)
- 4 Horvath C in the Practice of Gas Chromatography, L S Ettre, A Zlatkin (Ed), Interscience Publishers, 1967, New York, p 154

IX. Характеристики удерживания

- 4 Ettre L S Practical Gas Chromatography, Perkin Elmer, 1973 Яшин Я И Физико-химические основы хроматографического разделения — М Химия, 1976, с 33
 - 5—8 Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии Газовая хроматография Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге — М Мир, 1964, с 543
 - 9,10,12 Вигдерегауз М С Расчеты в газовой хроматографии — М Химия, 1978, с 10
 - 13 Peterson M L, Hirsh J, J Lipid Res, 1, 132 (1959)
 - 14 Bonastre J, Gronier P, Cazenave P, Bull Soc Chim, France, 1968, 1266
- / 16 01411

- 15 *Ambrose D A, Keulemans I M, Purnell Y H*, Anal Chem, **30**, 1582 (1958), *Hoare M R, Purnell J H*, Trans Faraday Soc, **52**, 222 (1956)
- 16 *Young C L*, Chromatogr Rev, **10**, 129 (1968), *Вигдергауз М С, Семкин В И* Усп хим, **40**, 1073 (1971)
- 17 *Martin R L*, Anal Chem, **33**, 347 (1961), *Keller R A, Stewart G H*, Anal Chem, **34**, 1834 (1962), *Березкин В Г, Пахомов В П, Татаринский В С, Фатеева В М* Докл АН СССР, **180**, 1135 (1968)
- 18 *Березкин В Г, Никитина Н С* Усп хим, **40**, 927 (1971)
- 20, 21 *Вигдергауз М С* Расчеты в газовой хроматографии — М Химия, 1978, с 88
- 23 *Porter P E, Deal C H, Stross F H*, J Anal Chem Soc, **78**, 2999 (1956)

Х. Характеристики разделения

- 1 Предварительные рекомендации по номенклатуре и представлению данных в газовой хроматографии Газовая хроматография Труды III Международного симпозиума по газовой хроматографии в Эдинбурге — М Мир, 1964, с 545
- 5 *Туркельтауб Н М, Жуховицкий А А* Заводск лаб, **23**, 1023 (1957)
- 6 *Мак-Неир Г, Бонелли Э* Введение в газовую хроматографию — М Мир, 1970, с 41
- 7 *Туркельтауб Н М, Жуховицкий А А* Заводск лаб, **23**, 1023 (1957)
- 8 *Жуховицкий А А, Туркельтауб Н М* Газовая хроматография — М Гостоптехиздат, 1962, с 45
- 9 *Ettre L S*, J Gas Chromatogr, **1**, 36 (1963)
- 10 *Вигдергауз М С, Афанасьев М И, Гольберт К А* Усп хим, **32**, 754 (1963)
- 11 *Березкин В Г, Татаринский В С* Газохроматографические методы анализа примесей — М Наука, 1970, с 24

XI. Качественный анализ

- 1 *Kovats E*, Helv chim acta, **41**, 1915 (1958), *Wehrly A, Kovats E*, Helv Chim Acta **42** 2709 (1965)
- 2 *Иванов А, Эизен О, Орав А* Изв АН Эст ССР, сер хим, геол, **20**, 78 (1971)
- 3 *Hoare M R, Purnell J H*, Trans Faraday Soc, **52**, 222 (1956)

ХII. Количественный анализ

- 1 *Novak J*, Chem Listy, **59**, 1021 (1965)
- 2 *Коган Л А* Количественная газовая хроматография — М Мир, 1975, с 95
- 4 *Kaiser R*, Chromatographie, in der Gasphase, Teil IV, Bibl Inst, Mannheim, 1965, 280S
- 5 *Hawkes S J, Russel C P*, J Gas Chromatogr, **3**, 72 (1965)

- 7,8 *Руденко Б А, Норвян А, Кучеров В Ф* Журн анал хим, **23**, 114 (1968)
- 11 *Fredericks E M, Brocks F D*, Anal Chem, **28**, 297 (1956)
- 14 *Bartlet J C, Smith D M*, Canad J Chem, **38**, 2057 (1960)
- 15,16 *Proksch E, Brander H, Granzner V*, J Chromatogr Sci, **7**, 473 (1969)
- 17,18 *Bartlet J C, Smith D M*, Canad J Chem, **38**, 2057 (1960)
- 19 *Новак Й* Количественный анализ методом газовой хроматографии — М Мир, 1978, с 66
- 20 *Кейлеманс А* Хроматография газов — М ИЛ, 1959, с 71
- 21 *Ray N H*, J Appl Chem, **4**, 21, 82 (1954)
- 22 *Новак Й* Количественный анализ методом газовой хроматографии — М Мир, 1978, с 66
- 23 *Keulemans A I M, Kwauntes A, Zaal P*, Anal Chem Acta, **13**, 357 (1955)
- 24 *Sverak J, Reiser P*, Microchim Acta, **1958**, 159, *Мак Неир Г, Бонелли Э* Введение в газовую хроматографию — М Мир, 1970, с 136
- 28 *Ettre L S, Zlatkis A* (Ed), The Practis of Gas Chromatography, Interscience Publishers, New York, 1967, p 395
- 29 *Rosie M, Grob R L*, Anal Chem, **29**, 1263 (1957)
- 31 *Martin A J P, James A T*, Biochem J, **63**, 138 (1956)
- 33 *Kaiser R*, Chromatographie in der Gasphase, Bd IV, Quantitative Auswertung, Mannheim, Bibliographisches Institut, 1965, S 278

ХIII. Модифицирование носителей и адсорбентов

- 1 *Abel E V*, J Chromatogr, **22**, 23 (1966)
- 2 *Ettre L S, Zlatkis A*, The Practice of Gas Chromatography, Interscience Publishers, New York, 1967, p 192
- 3 *Sawyer D T, Barr I K*, Anal Chem, **34**, 1518 (1962)
- 5 *Hill J M*, J Chromatogr, **76**, 455 (1973)
- 13 *Swinnerton J W, Linnenbom V J, Chock C H*, Anal Chem, **36**, 1972 (1964)

ХIV. Модифицирование проб

- 1,4 *Pierce A E*, Silylation of organic compounds, Pierce Chem Co, Rockford, 1968
- 5 *Laine R A, Sweeley C C*, Carbohydr Res, **27**, 199 (1973)
- 6 *Koshy K T, Kaiser D C, Van der Slike A L*, J Chromatogr Sci, **13**, 97 (1975), *German A, Horning E C*, J Chromatogr Sci, **11**, 499 (1975)
- 7 *Scoggins M W*, J Chromatogr Sci, **13**, 146 (1975)
- 8 *Mason M E, Waller G K*, Anal Chem, **36**, 583 (1964)

ХV. Реакционная газовая хроматография

- 2 *Junes W B, Bambrick W E, Andreatch A Y*, Anal Chem, **35**, 1198 (1963)
- 4 *Brenner N, Ettre L S*, Anal Chem, **31**, 1815 (1959)

5. Walsh J.T., Merritt Ch., Anal. Chem., **32**, 1378 (1960).
6. Cheronis N.D., Entrikin J.B., Semimicro Quantitative Organic Analysis, Interscience, New York, 1957; Shriner R.L., Fuson R.C., Curtin D.Y., The Systematic Identification of Organic Compounds, Wiley, New York, 1956.
7. Perry S.G. in Advances of Chromatography, vol. 7, Marcel Dekker, New York, 1968, p. 221.

XVI. Газовая хроматография неорганических объектов

- 1, 2. Moshier R.W., Schwarberg J.E., Morris M.L., Sievers R.E., Pittsburgh Conference of Anal. Chem. and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pa., March 5—9, 1963.

XVII. Программирование температуры

2. Habgood H.W., Harris W.E., Anal. Chem., **32**, 450 (1960).
3. Harris W.E., Habgood H.W., Talanta, **11**, 115 (1964).
4. Харрис В., Хабгуд Г. Газовая хроматография с программированием температуры. — М.: Мир, 1968, с. 85.
5. Rowan R., Anal. Chem., **33**, 510 (1961).
6. Habgood H.W., Harris W.E., Anal. Chem., **36**, 663 (1964); Giochon G., Anal. Chem., **36**, 661 (1964).

XVIII. Капиллярные колонки

1. Kaiser R., Chromatographie in der Gasphase, Bd. 3. Tabellen zur Gas-Chromatographie, Mannheim, Bibl. Institut, 1962, 216S.
2. Desty D.H., Haresnape J.N., Whyman B.H.F., Anal. Chem., **32**, 302 (1960).
3. Dijkstra G., De Goey J., in Gas Chromatography, 1958. D.H. Desty (Ed.), Butterworths, London, 1958, p. 56.
4. Golay M.J.E., in Gas Chromatography, 1958. D.H. Desty (Ed.), Butterworths, London, 1958, p. 36.
5. Лабораторный газовый хроматограф «Цвет» (модель 2-65). Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — Дзержинск, 1968, с. 58.
6. Tranchant J., Practical Manuel of Gas Chromatography, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1969, p. 145.
7. Novotny M., Bartle K.D., J. Chromatogr., **93**, 405 (1974).
- 8—12. Kaiser R., Chromatographie in der Gasphase, II Teil: Kapillarchromatographie, Mannheim, Bibl. Institut, 1961.
- 13, 14. Golay M.J.E., in Gas Chromatography, 1958, D.H. Desty (Ed.), Butterworths, London, 1958, p. 36.
16. Desty D.H., Goldup A., Whyman B.F., J. Inst. Petrol., **45**, 429 (1959).
17. Golay M.J., Nature, **182**, 1146 (1958).
18. Khan M.A., Nature, **186**, 800 (1960); Khan M.A., in Gas Chromatography, 1962, M. Van Swaay (Ed.), Butterworths, London, 1962, p. 3.

19. Turkeltaub N.M., Zuchowitzkij A.A., Fortschrittsberichte Gas Chromatographie, 1959, Akad. Verlag, Berlin, 1961.

XIX. Препаративная хроматография

5. Giddings J.C., J. Gas Chromatogr., **1**, 38 (1963).
9. De Wei W.J., Pretorius V., Anal. Chem., **32**, 169 (1960).
11. Эйзен О.Г., Луйга П.О. в сб.: «Газовая хроматография», Труды II Всесоюзной конференции по газовой хроматографии. — М.: Наука, 1964, с. 216.
12. Byer E., Chem. Educ., **47**, 755 (1964).
13. Golay M.J.E., in Gas Chromatography (Instr. Soc. Am. Symp., 1959), Ed. N.I. Noebel, R.F. Wall, N. Brenner, Acad. Press, New York, 1961, p. 11.
16. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Бузов А.Н., Волков С.А., Зельвенский В.Ю. Приборы для хроматографии. — М.: Машиностроение, 1973, с. 255.
17. Волков С.А., Сакодынский К.И. Материалы симпозиума по препаративной хроматографии. — Таллин, 1967; Алексеева К.В., Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. в сб.: Газовая хроматография. Труды II Всесоюзной конференции по газовой хроматографии. — М.: Наука, 1964, с. 191.

XX. Физикохимические измерения

1. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. — М.: Гостоптехиздат, 1962, с. 21.
2. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. — М.: Гостоптехиздат, 1962, с. 26.
3. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. — М.: Химия, 1978, с. 12.
4. Liberti A., Conti L., Crescenzi V., Nature, **178**, 1067 (1956).
5. Ревелский Б. Нефтехимия, **4**, 805 (1964); **5**, 417 (1965); **6**, 312 (1966).
6. Martire D.E., Purnell J.H., Trans. Faraday Soc., **62**, 710 (1966).
7. Young C.L., Chromatogr. Rev., **10**, 129 (1968).
8. Benedek P., Muller L., Gas Chromatographie, 1963, Vortage des IV Symposiums in Ieuna, May 1963 Berlin, Akademie Verlag, 1963, S. 1.
9. Langer S.H., Purnell J.H., J. Phys. Chem., **67**, 263 (1963); Martire D.E., Anal. Chem., **33**, 1143 (1961).
10. Stoddart C.T., Trans. Faraday Soc., **56**, 1609 (1960).
11. Giddings J.C., Seager S.L., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **1**, 277 (1962).
13. Cremer E., Z. Anal. Chem., **170**, 219 (1959).
15. Nelson F.M., Eggertsen F.T., Anal. Chem., **30**, 1387 (1958); Grubner O., Z. Phys. Chem., **216**, 287 (1961).
16. Littlewood A.B., Phillips C.S.G., Price D.T., J. Chem. Soc., **1965**, 1480.
18. Bassett D.W., Habgood H.W., J. Phys. Chem., **64**, 769 (1960).
19. Amenomiya Y., Cvetanovic R.J., J. Phys. Chem., **67**, 144 (1963).

XXI Применение ЭВМ в газовой хроматографии

- 1 Kelly P C Horlik G , Anal Chem , 45, 518 (1973), Bracewell R , The Fourier Transformations and its Applications, McGraw Hill, New York, 1965
- 2 Peudep C M , Гоулд В ТИИЭР, 55, 19 (1967)
- 3 Giddings J C , Dynamics of Chromatography, Part I Principles and Theory Marcel Dekker New York, 1965
- 4 а) Розенблит А Б , Силис Я Я , Авотс А А , Шатц А А Журн анализ 28, 22 (1973) б) Chesler S N Cram S P , Anal Chem , 45, 1354 (1973) в) Fraser R D Suzuki E , Anal Chem , 41, 37 (1969)
- 5 Anderson A H , Gibb T C , Littlewood A B , J Chromatogr Sci , 8, 640 (1970), Gladney H M Dowden B , Swalen J D Anal Chem , 41, 883 (1969), Brower G , Jansen J A J , Anal Chem , 45, 2239 (1973)
- 6 Гуревич А , Коломыцев Л А , Русинов Л А Автоматизация обработки газохроматографической информации — М Энергия, 1973
- 7 Grushka E I J Phys Chem , 76, 2585 (1972), Grubner O in Advances in Chromatography, v 6, J C Giddings (Ed), New York, Marcel Dekker, 1968

XXII Терминология

- 1 Bieman K Mass Spectrometry, McGraw Hill, New York, 1962
- 3 Barrington A E High Vacuum Engineering, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, 1963, p 47
- 5 Pregent R D , Kinetic Theory of Gases, McGraw Hill, New York, 1958
- 6 Llewellyn P M Littlejohn D , Pittsburgh Conference on Anal Chemistry and Applied Spectroscopy 17th March 1966

Предисловие редакторов перевода	5
Предисловие	7
I. Газ-носитель	9
1 Объемная скорость газа-носителя при температурном расходемера	9
2 Исправленная объемная скорость	9
3 Средняя объемная скорость	10
4 Приведенная линейная скорость газа-носителя	10
5 Истинная линейная скорость газа-носителя	10
6 Средняя линейная скорость при температуре колонки	11
7 Скорость газа-носителя в произвольной точке колонки	11
8 Давление газа-носителя на входе в колонку	12
9 Давление газа-носителя в произвольной точке по длине колонки	12
10 Давление газа-носителя, усредненное по длине колонки	12
11 Поправочный коэффициент, учитывающий перепад давления	14
12 Значения поправочного коэффициента j при различном отношении давлений на входе в колонку и на выходе из нее	13
13 Зависимость между линейной скоростью газа-носителя и эффективностью колонки (уравнение Ван-Деемтера)	14
14 Уравнение Жуховицкого	15
15 Уравнение Джонса	16
16 Уравнение Гиддингса	17
17 Таблица перевода различных единиц давления	18
18 Очистка газов-носителей от кислорода	19
II Неподвижная фаза	21
1 Классификация неподвижных фаз в зависимости от вида их функциональных групп	21
2 Объем неподвижной фазы при температуре колонки	22
3 Плотность неподвижной фазы при температуре колонки	22
4 Концентрация паров неподвижной фазы в газе-носителе в зависимости от температуры колонки	22

5. Допустимое время работы колонки с данной неподвижной фазой	23
6. Практическое определение максимальной рабочей температуры неподвижной фазы	24
7. Коэффициент селективности неподвижной фазы ...	24
8. Селективность неподвижной фазы по Байеру	24
9. Уравнение Херрингтона для оценки селективности	25
10. Полярность неподвижной фазы	25
11. Селективность неподвижной фазы по Роршнайдеру	26
12. Коэффициенты Роршнайдера	27
13. Селективность неподвижной фазы по Мак-Рейнольдсу	29
14. Константы Мак-Рейнольдса	31
III. Твердые носители и адсорбенты	42
1. Определение содержания влаги в носителе или адсорбенте	42
2. Определение pH носителя	42
3. Ситовый анализ	42
4. Прочность на истирание носителя (адсорбента) ...	43
5. Насыпная (гравиметрическая) плотность носителя (адсорбента)	43
6. Приведенная плотность носителя	43
7. Истинная плотность носителя (адсорбента)	44
8. Пористость носителя (адсорбента)	45
9. Общий объем пор носителя (адсорбента)	45
10. Средний диаметр пор носителя (адсорбента)	45
11. Некоторые характеристики молекулярных сит	45
12. Молекулярные сита как адсорбенты	46
13. Адсорбенты, применяемые для очистки газов	46
14. Адсорбенты для осушки газов	47
IV. Насадки (сорбенты)	48
1. Расчет состава	48
2. Приготовление насадки для газо-жидкостной хроматографии	48
3. Фильтрационный метод приготовления насадок	49
4. Значения коэффициента φ , используемого для расчета концентрации исходного раствора при получении насадок фильтрационным методом	50

5. Расчет количества растворителя, необходимого для нанесения неподвижной фазы	50
V. Хроматографическая колонка	52
1. Геометрический объем колонки	52
2. Площадь поперечного сечения незаполненной колонки	52
3. Плотность набивки колонки	52
4. Объем инертного носителя в колонке	52
5. Коэффициент заполнения колонки	53
6. Объем газовой фазы в колонке	53
7. Объем неподвижной жидкой фазы в колонке	53
8. Площадь свободного поперечного сечения колонки	54
9. Распределение неподвижной жидкой фазы на поверхности носителя (средняя толщина пленки)	54
10. Правило Пернела (правило выбора среднего диаметра частиц носителя)	54
11. Правило Гиддингса (правило заполнения спиральных колонок)	55
12. Константа распределения — отношение концентраций хроматографируемого соединения в жидкой и газовой фазах	55
13. Коэффициент извлечения (коэффициент емкости колонки)	55
14. Отношение объемов фаз в колонке (фазовое отношение)	56
15. Зависимость константы распределения от коэффициента емкости	56
16. Фазовое отношение для адсорбционных колонок ..	56
17. Фактор запаздывания	56
18. Эффективность колонки (число теоретических тарелок)	57
19. Число теоретических тарелок по Джеймсу и Мартину	57
20. Высота, эквивалентная теоретической тарелке	58
21. Число эффективных теоретических тарелок	58
22. Зависимость между числом теоретических тарелок и числом эффективных теоретических тарелок	59
23. Высота, эквивалентная эффективной теоретической тарелке	59
24. Расчет необходимой в каждом конкретном случае эффективности колонки	59

25. Число теоретических тарелок, соответствующее различным значениям коэффициента разделения при величине разрешения, равной единице	61
26. Зависимость скорости перемещения зоны от параметров колонки	61
27. Ширина зоны в колонке	62
28. Минимальная длина колонки, необходимая для данного разделения	62
29. Номограмма Глюкауфа для определения необходимой для достижения требуемого разделения эффективности	62
30. Максимальная концентрация соединения в зоне выхода из колонки (концентрация в максимуме пика)	64
31. Общие условия кондиционирования колонок	64
32. Длительность хроматографического разделения	64
33. Проницаемость колонки	65
VI. Детекторы	66
1. Пределы обнаружения ряда детекторов, используемых в газовой хроматографии, и пределы обнаружения, достигаемые при применении химических и инструментальных методов	66
2. Величина сигнала детектора	67
3. Концентрация анализируемого компонента пробы в детекторе	67
4. Чувствительность детектора по плотности (плотности номера)	68
5. Величина сигнала катарометра	68
6. Величина сигнала термисторного детектора	69
7. Постоянная времени катарометра	69
8. Чувствительность катарометра	69
9. Чувствительность концентрационного и потокового детекторов	70
10. Пороговая чувствительность детектора	70
11. Предел обнаружения (минимальное определяемое количество)	70
12. Дрейф нулевой линии	71
13. Уровень флуктуационных шумов	71
14. Линейный диапазон детектора	71
15. Пересчет единиц измерения пороговой чувствительности детекторов	73, 74

16. Пороговая чувствительность некоторых типов детекторов для благородных газов	73
17. Характеристики ряда детекторов, используемых в газовой хроматографии	75
18. Массовые коэффициенты для пламенно-ионизационного детектора	78
19. Молярные поправочные коэффициенты углеводов и легких газов для катарометра	79
VII. Пробы и их ввод	81
1. Допустимый объем парообразной пробы	81
2. Допустимый объем колонки, занятый пробой	81
3. Максимальный объем парообразной пробы	82
4. Концентрация компонента пробы в детекторе	82
5. Максимальная величина пробы	83
6. Приготовление газовой смеси заданной концентрации	83
7. Калибровка газовой бюретки	84
VIII. Хроматографический пик	85
1. Симметричность хроматографического пика (критерий Эттре)	85
2. Степень асимметричности пика	85
3. Форма хроматографической кривой	85
4. Ширина хроматографического пика на различной высоте, выраженная в единицах стандартного отклонения	86
5. Зависимость ширины пика от времени удерживания	87
6. Ширина хроматографического пика на произвольной высоте	87
IX. Характеристики удерживания	88
1. Расстояние удерживания	88
2. Исправленное расстояние удерживания	88
3. Время удерживания	89
4. Исправленное время удерживания	89
5. Объем удерживания	89
6. Исправленный объем удерживания	90
7. Приведенный объем удерживания	90
8. Чистый объем удерживания	90

9. Удельный объем удерживания при температуре колонки	91
10. Удельный объем удерживания	91
11. Адсорбционный удельный объем удерживания (абсолютный объем удерживания)	92
12. Относительный объем удерживания	92
13. Объем удерживания несорбирующегося газа (мертвый объем хроматографа)	93
14. Зависимость объема удерживания от содержания неподвижной жидкой фазы в насадке	93
15. Зависимость объема удерживания от температуры	94
16. Зависимость объема удерживания от давления в колонке	94
17. Зависимость объема удерживания от адсорбции на границах фаз в насадке	95
18. Объем удерживания при поверхностнослойных сорбентах	96
19. Время удерживания на составных колонках	97
20. Объем удерживания на составных колонках	97
21. Объем удерживания на колонке со смешанным сорбентом	98
22. Объем удерживания на колонке со смешанной неподвижной жидкой фазой	98
23. Зависимость объема удерживания от коэффициента активности и давления насыщенных паров сорбата	99
24. Зависимость объема удерживания от скорости перемещения зоны	99
X. Характеристики разделения	100
1. Коэффициент разделения (относительное удерживание)	100
2. SF-фактор	101
3. Величина разрешения	101
4. Влияние величины разрешения на степень разделения	102
5. Величина разрешения	102
6. Зависимость величины разрешения от параметров колонки	102
7. Зависимость величины разрешения K от эффективности и селективности колонки	103

8. Коэффициент селективности колонки	103
9. PS-коэффициент, используемый для оценки площади пиков с низкой степенью разрешения	103
10. ψ -Критерий как характеристика разделения примеси и основного компонента	104
11. ψ -Критерий как характеристика степени отделения пика примеси от пика основного компонента	104
XI. Качественный анализ	106
1. Индексы удерживания (индексы Ковача)	106
2. Общее выражение для расчета индексов удерживания	107
3. Зависимость объема удерживания от давления паров	107
4. Зависимость удерживаемого объема от числа метиленовых групп	107
5. Зависимость объема удерживания компонента от его температуры кипения	107
6. Лабораторные методы получения некоторых газов, используемых в качестве стандартов	108
XII. Количественный анализ	111
1. Связь между количественными параметрами хроматографического пика	111
2. Расчет площади пика по методу треугольника ...	111
3. Расчет площади пика как площади, ограниченной гауссовой кривой	113
4. Расчет площади асимметричного пика (метод Кондалла—Боша)	113
5. Расчет площади пика при дрейфе нулевой линии	113
6. Расчет площади пика примеси, находящегося на заднем фронте основного пика	114
7. Расчет площади срезанного пика	114
8. Расчет высоты и стандартного отклонения срезанного пика	115
9. Графическое определение площади срезанного пика	116
10. Расчет площади полностью разрешенных пиков по методу треугольника	116
11. Расчет площади полностью разрешенных пиков по методу перпендикуляра	117

12. Расчет площади неполностью разрешенных пиков по методу треугольника	117
13. Расчет площади неполностью разрешенных пиков по методу демократического разделения	118
14. Расчет площади неполностью разрешенных пиков посредством корректировки высоты графическим путем	119
15. Определение площади неполностью разрешенных пиков методом корректировки высоты расчетным путем	121
16. Значения поправочного коэффициента f , используемого для определения площади меньшего из двух неполностью разрешенных пиков	122
17. Устранение влияния асимметричного пика на высоту симметричного при неполном разрешении ..	123
18. Поправка $\% h_j$ на влияние асимметричного пика ..	124
19. Количественный анализ по методу абсолютной калибровки	124
20. Количественный анализ по методу внутренней нормализации	126
21. Количественный анализ по методу внутреннего стандарта	127
22. Количественный анализ методом стандартной добавки	128
23. Абсолютные поправочные коэффициенты	129
24. Относительные поправочные коэффициенты	130
25. Мольные поправочные коэффициенты	131
25а. Зависимость между массовым и мольным поправочными коэффициентами	131
26. Зависимость абсолютного поправочного коэффициента от параметров опыта	132
27. Зависимость относительного поправочного коэффициента от параметров опыта	132
28. Коэффициент относительной массовой чувствительности	132
29. Коэффициент относительной мольной чувствительности	133
30. С-фактор (коэффициент Онкиехонга)	133
31. Расчет поправочных коэффициентов для плотномер	133
32. Расчет результатов количественного определения для плотномер	134

33. Определение площади пика при «перегруженном» ионизационном детекторе	135
XIII. Модифицирование носителей и адсорбентов	136
1. Силилирование триметилхлорсиланом в газовой фазе	136
2. Силилирование триметилхлорсиланом в жидкой фазе	136
3. Силилирование диметилхлорсиланом	136
4. Силилирование гексаметилдисилазаном	137
5. Силилирование γ -аминопропилтриэтоксисиланом	138
6. Модифицирование носителя карбоваксом 20 М ..	139
7. Обработка силикагеля, применяемого для очистки этилена	140
8. Обработка оксида алюминия, применяемого для очистки пропилена	140
9. Обработка молекулярных сит, применяемых для очистки бутилена, изобутана и метана от примеси n -бутана	140
10. Активный уголь, применяемый для очистки метана	141
11. Обработка носителя нитратом серебра	141
12. Обработка широкопористого стекла	141
13. Расчет содержания данного компонента в смеси при применении метода вычитания	142
XIV. Получение производных	143
1. Реактивы для силилирования	143
2. Реактивы для ацилирования	144
3. Реактивы для этерификации	145
4. Общая методика получения силильных производных	146
5. Получение силильных производных углеводов	147
6. Силильные производные стероидов	147
7. Получение производных аминокислот	147
8. Получение производных жирных кислот	148
XV. Реакционная газовая хроматография	149
1. Эффективность ряда осушителей	149
2. Реактивы, используемые для адсорбции некоторых углеводов	149

3. Реактивы, используемые для абсорбции при применении метода вычитания	150
4. Реактивы для концентрирования примесей	151
5. Реактивы для функционального анализа	152
6. Приготовление реактивов для функционального анализа	153
7. Температура Кюри некоторых ферромагнитных сплавов, используемых в пиролитической газовой хроматографии	155
XVI. Газовая хроматография неорганических объектов ...	156
1. Получение хлоридов металлов	156
2. Получение гексафторацетилацетонатов металлов	156
XVII. Программирование температуры	158
1. Уравнение линейного программирования температуры	158
2. Скорость перемещения зоны при программировании температуры	158
3. Скорость газа-носителя в произвольной точке колонки при программировании температуры ...	158
4. Объем удерживания при программировании температуры	159
5. Приведенное время удерживания при программировании температуры	159
6. Индексы удерживания при программировании температуры	160
XVIII. Капиллярные колонки	161
1. Определение диаметра капиллярной колонки ..	161
2. Расчет диаметра капиллярной колонки по данным о ее вытягивании	161
3. Динамический метод нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки	162
4. Статический метод нанесения неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярной колонки	162

5. Очистка медных капиллярных колонок перед нанесением неподвижной жидкой фазы	163
6. Очистка стальных капиллярных колонок перед нанесением неподвижной жидкой фазы	163
7. Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы в капиллярной колонке при нанесении динамическим методом	163
8. Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы при нанесении динамическим методом по изменению объема раствора	164
9. Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы при нанесении динамическим методом с использованием эмпирической зависимости	164
10. Определение объема раствора, необходимого для нанесения слоя неподвижной жидкой фазы толщиной d_f	164
11. Эффективная толщина слоя неподвижной жидкой фазы	165
12. Соотношение между толщиной слоя неподвижной жидкой фазы и фазовым отношением	165
13. Определение массы неподвижной жидкой фазы при нанесении статическим методом	165
14. Определение толщины слоя неподвижной жидкой фазы при нанесении статическим методом	166
15. Соотношение между константой распределения и коэффициентом емкости для капиллярных колонок	166
16. Динамическое деление потока газа-носителя ...	166
17. Зависимость между линейной скоростью газа-носителя и эффективностью капиллярной колонки (уравнение Голея)	168
18. Уравнение Кана	168
19. Число разделений (эффективное число пиков) .	169
20. Допустимый объем пробы	170
21. Стандартные смеси для оценки капиллярных колонок	170
XIX. Препаративная хроматография	172
1. Удельная производительность препаративной колонки	172
2. Массовая скорость на выходе из колонки	172

3. Пористость колонки	172
4. Критическая длина колонки	173
5. Расширенная форма уравнения Ван-Деемтера для препаративной колонки	173
6. Выход (к. п. д.) при препаративном хроматографическом разделении	174
7. Объем удерживания при препаративном хроматографическом разделении	174
8. Максимальная длина колонки	174
9. Эффективность препаративных колонок	174
10. Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), для асимметричных пиков	175
11. Степень улавливания	175
12. Степень уплотнения насадки (по Байеру)	175
13. Влияние пристеночного эффекта на эффективность	176
14. Максимальный объем пробы для данной препаративной колонки	176
15. Содержание примесей паров в неподвижной жидкой фазе в конденсате	176
16. Эффективность препаративной колонки	177
17. Производительность препаративной колонки	177
XX. Физикохимические измерения методом газовой хроматографии	179
1. Общий коэффициент Генри	179
2. Истинный коэффициент Генри	179
3. Частный коэффициент Генри	179
4. Определение молекулярной массы анализируемого соединения с помощью плотномера	180
5. Определение молекулярной массы анализируемого соединения с помощью плотномера с использованием одного газа-носителя	180
6. Определение молекулярной массы методом обращенно-фазовой газовой хроматографии	181
7. Определение второго смешанного вириального коэффициента	182
8. Давление насыщенных паров соединения	182
9. Коэффициент активности	183
10. Коэффициент активности для неидеальной газовой фазы	183
11. Коэффициент диффузии в газовой фазе	184

12. Определение изотермы адсорбции по хроматографическому пику	184
13. Определение удельной поверхности по объему удерживания (метод Кремер)	186
14. Определение удельной поверхности по методу термодесорбции	186
15. Определение удельной поверхности по методу термодесорбции	187
16. Определение молярной теплоты растворения	188
17. Определение изостерической теплоты адсорбции	189
18. Определение каталитической активности с помощью газохроматографического метода	189
19. Определение энергии активации процесса десорбции E_d с помощью программируемой термодесорбции	190
XXI. Применение ЭВМ в газовой хроматографии	191
1. Преобразование Фурье	191
2. Сглаживание газохроматографического сигнала методом цифровой фильтрации	191
3. Гауссова форма газохроматографических пиков ..	192
4. Асимметричные пики при использовании гауссова распределения	192
5. Асимметричные пики при разложении на две функции	193
6. Форма пика, имеющего профиль распределения Коши	194
7. Форма пика, представленная в виде разложения по Грам—Шарле	194
XXII. Система газовый хроматограф—масс-спектрометр	196
1. Связь между радиусом кривизны траектории заряженной частицы и параметрами масс-спектрометра	196
2. Определение параметров молекулярного сепаратора	196
3. Определение сопротивления газового потока, проходящего через капиллярные трубки	196
4. Дюзовый сепаратор	197
5. Эффузионный сепаратор	197
6. Мембранный сепаратор с полимерной мембраной	199

7. Значения m/z фрагментов	199
8. Значения m/z фрагментов молекулы $M-X$	208
XXIII. Терминология	212
Литература	239

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир».